Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf einige organische Verbindungen

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Fritz Wegmüller
von Vechigen

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 29. Oktober 1942.

Der Dekan:
Prof. Alder.

Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf einige organische Verbindungen

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Fritz Wegmüller
von Vechigen

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. R. Signer angenommen.

Bern, den 29. Oktober 1942.

Der Dekan:
Prof. Alder.

Photomech. Reproduktion Schüler A. G. Biel 1942

*55544

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Institut der Universität Bern und im Röntgeninstitut des Inselspitals Bern unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer

und

Herrn Prof. Dr. Adolf Liechti

ausgeführt. Ich nehme gerne die Gelegenheit wahr, meinen verehrten Lehrern an dieser Stelle für ihre wertvollen Ratschläge und ihr grosses Interesse an meiner Arbeit, sowie für ihr Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

Grossen Dank schulde ich auch den Herren Prof. Dr. W. Feitknecht, Prof. Dr. R. Flatt und Dr. W. Minder für ihre Beratung in Spezialfragen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S.

I. Einleitung 7

A. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen 7

B. Verschiedene Anwendungen der Röntgenstrahlen 1o

1. Die Röntgenspektroskopie 1o

2. Röntgenstrahlen bei der Kristallforschung 11

3. Werkstoffuntersuchungen 12

4. Röntgendiagnostik 13

5. Röntgentherapie 15

6. Röntgenstrahlen und Biologie 17

C. Die Beziehungen strahlender Energie zur Materie 18

1. Das optische Licht 18

a. Die Absorption 18

b. Die chemischen Wirkungen 21

2. Die Röntgenstrahlen 23

a. Absorption und Energieverteilung 23

b. Die Lind'sche ionochemische Aequivalenz 25

c. Die wichtigsten bekannten Röntgenreaktionen 26

Zusammenstellung 28

II. Problemstellung 31

III. Bestrahlungsversuche an definierten org. Verbindungen 37

A. Aethylazetat 37

a. pH-Messung 37

1. Die Apparatur zur pH-Bestimmung 38

2. Die Behandlung der Gefässe und Substanzen 43

3. Das Austreiben der Kohlensäure 45

4. Die Aufnahme der Eichkurve mit Essigsäure 48

5. Die autokatalyt. Verseifung von Aethylazetat 52

b. Röntgenapparatur und Bestrahlungseinrichtung 55

c. Bestrahlungsversuche 57

B. Aethylenbromid 62

a. Die Eichkurve mit Bromwasserstoffsäure 62

b. Das Verhalten d. wässerigen Lsg. v. Aethylenbromid 64

c. Bestrahlungsversuche 66

1. Aethylenbromid in wässeriger Lösung 66

2. Systeme mit Aethylenbromid ohne Wasser 71

C. Natriumthymonukleinat 74

a. Untersuchungsmethoden 74

b. Bestrahlungsversuche 75

c. Der Nacheffekt 81

IV. Zusammenfassung 83

V. Literaturregister 84

Verzeichnis der Figuren.

Fig. 1.	Messelektrode zur pH-Messung	39
Fig. 2.	Schema der Messeinrichtung	4o
Fig. 3.	Eichkurve der Essigsäure	49
Fig. 4.	Autokatalytische Verseifung von Aethylazetat	54
Fig. 5.	do.	54
Fig. 6.	Bestrahlungseinrichtung	57
Fig. 7.	Eichkurve der Bromwasserstoffsäure	63
Fig. 8.	Hydrolyse von Aethylenbromid durch Wasserstoffperoxyd	63
Fig. 9.	Hydrolyse von Aethylenbromid in wässeriger Lösung durch Röntgenstrahlen	67
Fig. 1o.	do.	67
Fig. 11.	Abhängigkeit des Bestrahlungseffekts bei Natriumthymonukleinatlösungen von der Dosis	76
Fig. 12.	Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung bestrahlter und unbestrahlter Lösungen	79
Fig. 13.	Stärke der Doppelbrechung bestrahlter und unbestrahlter Lösungen	79
Fig. 14.	Grenzwert von $\lim \alpha/G.\eta_{abs.}$	8o
Fig. 15.	Zeitlicher Verlauf von Bestrahlungseffekt und Nacheffekt bei Natriumthymonukleinatlösungen	8o

I. EINLEITUNG. (1a; 1b; 2; 3; 4;)

A. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen.

Röntgenstrahlen entstehen immer dann, wenn Kathodenstrahlen auf Materie auftreffen. Dabei spielt die Entstehungsweise der Elektronen naturgemäss keine Rolle. Die in den Röntgenröhren gebildeten Elektronenstrahlen können auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erhalten werden. Bei der Ionenröhre erfolgt der Elektrizitätstransport durch Gasionen, die zwischen zwei Elektroden, an denen eine hohe Gleichspannung liegt, in einem mit verdünntem Gas gefüllten Raum durch Stossionisation entstehen. Der optimale Gasdruck beträgt ungefähr o,ol mm Hg. Ist er höher, dann ist die freie Weglänge der Moleküle klein, die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Ionen deshalb beschränkt. Wenn der Gasdruck kleiner ist als o,ol mm Hg, stehen für den Elektrizitätstransport zu wenig Teilchen zur Verfügung. Die positiven Gasionen werden von der negativen Kathode angezogen und lösen im Kathodenmaterial Elektronen aus, die von der hohlspiegelartig geformten Kathode senkrecht zu ihrer Oberfläche ausgestrahlt werden. Durch die zwischen Anode und Kathode liegende Potentialdifferenz erfahren die Elektronen eine starke Beschleunigung. Mit grosser Geschwindigkeit treffen sie an der Anode auf, werden dort gebremst und lösen dadurch die Röntgenstrahlen aus. Diese Art Röntgenröhren ist durch die leistungsfähigeren Glühkathodenröhren nach Coolidge verdrängt worden. Bei diesen werden die Kathodenstrahlen durch einen elektrisch geheizten Glühdraht erzeugt. Diese Röhren weisen ein möglichst vollständiges Vakuum auf, damit den Elektronen kein Widerstand entgegengesetzt wird.

Durch den Aufprall der Elektronen auf der Anode werden infolge ihrer plötzlichen Geschwindigkeitsänderung die von den Atomen

des Anodenmaterials ausgehenden elektrischen und magnetischen Kraftfelder gestört, was zur Emission der Röntgenquanten führt. Von der auf der Anode auftreffenden Energie wird nur ungefähr ein Promille in Röntgenenergie umgewandelt, der ganze Rest wird als Wärme frei.

Die Erzeugung der Bremsstrahlung gehorcht dem Einstein'schen Gesetz. Die Energie des Elektrons ist gleich dem Produkt aus elektrischer Elementarladung mal durchlaufener Potentialdifferenz. Das daraus entstehende Röntgenquant muss gleich gross sein.

$$e \cdot V = h \cdot \nu$$

Die Fälle, in denen ein Elektron seine Energie auf einmal abgibt, sind jedoch in der Minderheit gegenüber denjenigen, in denen der Abbau der Energie schrittweise bis auf den Betrag null vor sich geht. Das hat die Folge, dass die Bremsstrahlung nicht aus einer einzigen Wellenlänge besteht, sie ist vielmehr aus einer unendlichen Anzahl Strahlen verschiedenster Wellenlänge zusammengesetzt. Die Einstein'sche Beziehung gibt also nur die höchste Frequenz an, die auftreten kann und stellt somit einen Grenzfall dar. Diese Grenzwellenlänge zeigt sich im Spektrum als scharfes Ende des kurzwelligen Teiles. Sie ist unabhängig vom Röhrenstrom und der Art des Anodenmaterials, jedoch kann aus ihr auf die an der Röhre liegende Potentialdifferenz geschlossen werden.

Ausser der Bremsstrahlung entsteht gleichzeitig die charakteristische oder Eigenstrahlung. Die Energiereichen Kathodenstrahlen dringen in die Elektronenbahnen der Atome des Anodenmaterials ein und bewirken einen Elektronensprung in einer kernnahen Elektronenschale. Die dadurch entstandenen angeregten Atome haben eine Lebensdauer von nur etwa 10^{-8} Sekunden und bilden beim Zurückfallen oder Einfangen von Elektronen unter Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen den normalen Zustand zurück.

Die Frequenz der emittierten Wellen entspricht energetisch dem Elektronensprung und hat deshalb eine genau definierte Grösse. Da die Kathodenstrahlen in die innern Elektronenbahnen der Atome eingreifen, können bei der Rückbildung zum normalen Zustand Elektronensprünge auf mehreren Bahnen zugleich entstehen, was zur Folge hat, dass nicht nur eine einzige Linie emittiert wird, sondern ein ganzes Liniensystem, eine Serie.

Bei leichten Atomen muss weniger Energie aufgewendet werden, um einen Elektronensprung zu bewirken, als bei solchen mit grossen Elektronenwolken. Die emittierten Wellenlängen sind daher bei Stoffen mit kleinen Atomgewichten verhältnismässig länger. Es hat sich herausgestellt, dass nicht das Atomgewicht, sondern die Atomnummer des betreffenden Elements eine Rolle spielt. Im Gesetz von Moseley besitzen wir eine einfache Beziehung, die besagt, dass die Ordnungszahl direkt proportional der Quadratwurzel der Anregungsfrequenz ist. Die Anregungsfrequenz wird erst erreicht, wenn an den Röhrenelektroden ein bestimmter Spannungswert, die Anregungsspannung, erreicht oder überschritten wird. Die Wellenlängen der charakteristischen Linien sind im Gegensatz zur Bremsstrahlung nicht abhängig von der Röhrenspannung, sondern nur von der Ordnungszahl der Atome des Anodenmaterials. An Intensität bleibt die Eigenstrahlung hinter der Bremsstrahlung zurück.

B. Verschiedene Anwendungen der Röntgenstrahlen.

1. Die Röntgenspektroskopie.

Lange Zeit blieb es nur Vermutung, dass die Röntgenstrahlen eine dem optischen Licht entsprechende elektromagnetische Erscheinung seien. Es wollte nicht gelingen, die Wellennatur durch Interferenz oder Beugung nachzuweisen. M. v. Laue hatte die Idee, dass Kristalle, denen man schon lange eine gitterartige Innenstruktur zuschrieb, sehr wohl ein Beugungsgitter für die Röntgenstrahlen abgeben könnten. Aus der Optik ist bekannt, dass ein Beugungsgitter dann den besten Dispersionseffekt zeigt, wenn die Gitterkonstante in der Grössenordnung der verwendeten Wellenlänge ist. Es stellte sich nun heraus, dass die Abstände der Massenpunkte in einem Kristallgitter tatsächlich von der Grössenordnung der Röntgenwellenlängen war.
Durch den Versuch von Laue, Friedrich und Knipping im Jahre 1912 wurde gleichzeitig die Wellennatur der Röntgenstrahlen und die Gitterstruktur der Kristalle bewiesen. Damit war auch die Möglichkeit gegeben, mit Kristallen bekannter Dimensionen genaue Wellenlängenmessungen zu machen, oder mit Hilfe von Röntgenstrahlen bekannter Wellenlänge die Kristallstruktur eingehend zu erforschen.
Compton zeigte 1922, dass es auch mit gewöhnliche Rowlandgittern möglich ist, Röntgenstrahlen spektral aufzuteilen, wenn diese das Gitter nur ganz flach streifen. Da in einem solchen Fall die Gitterkonstante genau ausgemessen werden kann, erlaubt dieses Verfahren die direkte Bestimmung der Röntgenwellenlängen. Die Anwendung dieser Methoden führte zur Ermittlung der charakteristischen Linien vieler Elemente. Es zeigte sich, dass diese sich in einzelne Serien ordnen lassen, die als K-, L-, M- etc. -serien bezeichnet werden und den Elektronensprüngen entsprechen,

die auf der gleichnamigen Elektronenschale endigen. Die Liniensysteme der einzelnen Atomarten sehen einander sehr ähnlich und rücken mit steigender Ordnungszahl nach der kurzwelligen Seite des Spektrums. Im Gegensatz zu den optischen Spektren zeigen sie keine dem periodischen System der Elemente entsprechende Periodizität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die optischen Spektren durch Energieänderungen in den Niveaux der äussersten, der Valenzelektronen hervorgerufen werden, während die Röntgenspektren in den kernnahen Schalen, die mit den chemischen Eigenschaften nichts mehr zu tun haben, entstehen.
Auf Grund des Moseley'schen Gesetzes war es möglich, Lücken im periodischen System zu erkennen und Unstimmigkeiten auszuschliessen.
Aus den Röntgenspektren unbekannter Stoffe kann die qualitative und quantitative Zusammensetzung ersehen werden.

2. Röntgenstrahlung bei der Kristallforschung.

Die Beugungserscheinungen, die nach dem Verfahren von Laue auftreten, sind infolge ihrer komplizierten Art nur schwierig auszuwerten. Meistens bedient man sich heute anderer Verfahren, die auf Grund der Interferenzphänomene bei der Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallflächen entwickelt worden sind.
W. L. und H. W. Bragg haben hierzu die nötigen Grundlagen geschaffen.
Bei der Drehkristallmethode wird ein Kristallsplitter um eine senkrecht zur Richtung des einfallenden monochromatischen Röntgenstrahls (meistens die K_{α} -Strahlung von Cu oder Fe) stehende Achse gedreht. Hierbei stellen sich nacheinander alle Glanzwinkel ein. Die Aufzeichnung der abgelenkten Strahlenanteile erfolgt auf einem kreisförmig um den Kristall gelegten Film.
Das Debye-Scherrer-Verfahren macht die Verwendung von grössern

gutausgebildeten Kristallen überflüssig; es ermöglicht die Strukturbestimmung auch an mikrokristallinem Material, das in Form von Drähten, gepressten Stiften oder als Füllung von dünnen Glasröhrchen vorliegen kann. Durch die regellose Anordnung der einzelnen Kriställchen sind alle Glanzwinkel gleichzeitig eingestellt, das Präparat braucht nicht gedreht zu werden. Aus den auf dem kreisförmig um das Präparat herumgelegten Film abgezeichneten Linien und ihren Intensitäten kann bei bekannter Wellenlänge die Struktur ermittelt werden. Manchmal müssen sich zur restlosen Aufklärung mehrere Verfahren ergänzen.
Die Bedeutung der röntgenographischen Untersuchungsmethoden liegt darin, dass die Stoffe im festen Zustand erforscht werden können. Die Strukturaufklärung der Polysilikate, der Legierungen und der Faserstoffe sind einige Beispiele dafür.

3. Werkstoffuntersuchung.

Im Gegensatz zu den Feinstrukturuntersuchungen der Kristalle, bei denen die Wellennatur der Röntgenstrahlen eine Rolle spielt, handelt es sich bei der Untersuchung von Werkstoffen und fertigen Werkstücken um die Ermittlung von makroskopischen Besonderheiten der Grobstruktur.
Bei den auf mechanischer Grundlage entwickelten Prüfverfahren können meist nur die Ausgangsmaterialien oder einzelne Stichproben der fertigen Werkstücke untersucht werden, da diese Methoden oft zur Deformierung oder Zerstörung des betreffenden Werkstücks führt. Mit Röntgenstrahlen kann jedoch jedes einzelne Werkstück beschädigungsfrei einer genauen Kontrolle unterzogen werden. Durch Schaffung transportabler Röntgenanlagen ist auch bei einmontierten Konstruktionsteilen eine Untersuchung möglich geworden. Zur Prüfung geschweisster oder genieteter Brückenträger und Druckleitungen hat das Röntgenverfahren

grosse Bedeutung erlangt.

Das Röntgenverfahren hat jedoch seine Grenzen; voluminöse Stücke aus Schwermetallen erfordern zur Durchleuchtung eine sehr harte Strahlung, was spezielle Hochspannungs- und Strahlenschutzvorrichtungen notwendig macht. Ausserdem sind zur Erzielung kontrastreicher Aufnahmen weiche Strahlen vorzuziehen. Bei diesen, sofern sie noch genügend durchdringend sind, wird aber die Belichtungszeit sehr lang.

Die Gammastrahlung radioaktiver Elemente lässt sich bei der Materialprüfung ebenfalls anwenden.

Das erhaltene Bild stellt nicht einfach ein Schattenbild dar, sondern es ist die Zentralprojektion des Gegenstandes. Um dem Bild die nötige Tiefenschärfe zu geben, muss die Strahlung heterogen sein. Ganz feine Risse, die nicht parallel zur Strahlenrichtung liegen, können verborgen bleiben, so dass unter Umständen ein anderes, elektromagnetisches oder Ultraschallverfahren (5) bevorzugt wird. Das Röntgenverfahren hat jedoch den Vorteil, dass von jedem Prüfling eine photographische Aufnahme gemacht werden kann, was bei allen andern Methoden unmöglich ist.

4. Röntgendiagnostik.

Auch bei der medizinischen Röntgendiagnostik handelt es sich um Grobstrukturuntersuchungen wie bei der Werkstoffprüfung. Die zu durchstrahlenden Objekte haben jedoch eine geringere Dichte und bestehen aus lebender Substanz. Auf diese beiden Punkte ist Rücksicht zu nehmen, wenn gute und kontrastreiche Aufnahmen ohne Schädigung des Objekts gelingen sollen. Photographische Aufnahmen sind, weil kontrastreicher, ruhiger zum Betrachten und nur kurze Expositionszeit erfordernd, dem Bild auf dem Fluoreszenzschirm vorzuziehen, das jedoch bei der

Beobachtung von Bewegungsabläufen wertvolle Dienste leistet. Heute besteht allerdings die Möglichkeit, solche Vorgänge kinematographisch festzuhalten.

Damit das Bild den an es gestellten Anforderungen nachkommen kann, müssen für das bilderzeugende Röntgenstrahlbündel bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Das Bild wird scharf, wenn der Brennfleck auf der Anode möglichst geringe Ausdehnung hat. Bei kleinen Brennflecken erhitzt sich die Anode örtlich sehr stark, was durch eine zusätzliche Kühlung oder durch Rotierenlassen der Anode verhindert werden kann. Das Bild sollte eine natürliche Grösse haben, das Röntgenbündel darf daher nicht zu stark divergieren. Also muss die Röntgenröhre in einiger Entfernung vom Objekt aufgestellt sein. Durch die Absorption in der Luft gerade der weichern Anteile der Strahlung, die für eine kontrastreiche Aufnahme Bedingung sind, verbieten sich zu grosse Entfernungen. Bei der Aufnahme voluminöser Körperteile ist eine härtere Strahlung notwendig als bei dünnen Schichten. Da jedoch bei harter Strahlung infolge des Comptoneffektes die Streuung stärker ist als bei weicher, muss die durch die Dicke des Objekts noch geförderte Streustrahlung durch besondere Vorrichtungen, durch Rasterblenden aus dünnen Bleilamellen, von der Photoplatte abgehalten werden. Um die Belichtungszeit abzukürzen und den photographischen Effekt zu erhöhen, wird das Aufnahmematerial beidseitig mit der sensiblen Schicht vesehen. Ausserdem können beidseitig Verstärkerfolien aufgelegt werden. Diese mit einem stark fluoreszierenden Stoff belegten Folien verwandeln Röntgenenergie in sichtbares Licht und bewirken so eine zusätzliche Belichtung.

Infolge der geringen Dichteunterschiede wird der Verdauungstraktus und andere Hohlorgane nur sehr schlecht abgebildet.

In solchen Fällen werden die betreffenden Organe mit einer schattengebenden Kontrastmasse gefüllt. Die Kontrastmassen enthalten immer Elemente mit hohen Ordnungszahlen, bei denen die Absorption der Röntgenenergie sehr stark ist. Ein anderer Weg besteht in der Füllung der Leibeshöhle mit Luft. Auch dadurch werden Dichteunterschiede, also Unterschiede im Absorptionsvermögen hervorgerufen, was dann die deutliche Erkennbarkeit verschiedener Organe ermöglicht.

5. Röntgentherapie.

Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf lebendes Gewebe äusserte sich zuerst bei Personen, die, ohne etwas von dieser Wirkung zu ahnen, ständig den Strahlen ausgesetzt waren. Die Wirkung gab sich dadurch zu erkennen, dass die von den Strahlen getroffenen Hautpartien gerötet und gebräunt wurden wie bei der Lichtwirkung. Bei weniger harmlosen Fällen, bei langer oder wiederholter Exposition wurde die Haut atrophisch, die Hautdrüsen zerstört und lokaler Haarausfall hervorgerufen. Bei den eigentlichen Röntgenverbrennungen zeigten sich schlecht heilende Geschwüre, die den Anlass zu einem ungeordneten und übermässigem Zellwachstum geben konnten, dem Röntgenkrebs, gegen den nur frühzeitige Amputation des befallenen Gliedes helfen kann.
Bei geeigneter Dosierung und Abschirmung musste es gelingen, die Wirksamkeit der Strahlen in ungefährlichen Grenzen zu halten und sie zur Zerstörung unerwünschter pathologischer Gewebe zu verwenden. Die Befürchtung, dass durch die Therapiebestrahlung eine Disposition zu Krebs geschaffen werden könne, hat sich glücklicherweise als vollständig unbegründet herausgestellt. Junge Zellen haben eine grössere Strahlensensibilität als alte. Bösartige Geschwülste, Karzinome und Sarkome haben eine grosse

Wachstumstendenz und bestehen deshalb zu einem grossen Teil aus jungen Zellen. Diese können durch die Röntgenstrahlen eher abgetötet werden, als das umgebende normale Gewebe, dessen Wachstum langsamer ist. Bei grossen Dosen werden diese Zellen natürlich auch angegriffen und stellen ihre Funktion ein.

Der strahlenempfindlichste Teil einer Zelle ist der Zellkern. Die Strahlenschädigung durch grosse Dosen kann histologisch nachgewiesen werden: Der Zellkern ist zerfallen, das Plasma kann verflüssigt sein. Je kleiner die Strahlendosis, umso geringer ist die Schädigung. Die Funktion der Zelle kann jedoch auch beeinträchtigt sein, wenn histologisch keine Veränderungen feststellbar sind.

Charakteristisch für die Strahlenwirkung am lebenden Objekt ist die Latenz. Die von den Strahlen getroffenen Zellen leben vorläufig weiter, die Funktionen des Zellkerns sind jedoch ausgeschaltet, so dass keine Mitosen mehr stattfinden können. Durch die Bestrahlung wird der Stoffwechsel der Zelle gestört und diese werden dadurch gegenüber weitern Bestrahlungen sehr empfindlich. Unter Umständen kann man aber auch das Gegenteil beobachten: Die Zellen werden strahlenfest. Dies ist bei den Zellen des Röntgenkrebses der Fall. Die Stoffwechselprodukte der geschädigten Zellen gelangen ins Blut und können in schweren Fällen zu einer Vergiftung des Gesamtorganismus führen.

Im Gegensatz zu der bei der Diagnostik benutzten Strahlung polychromatischen Charakters sollte die bei der Therapie verwendete einheitlich zusammengesetzt sein. Um dies zu erreichen , wird die Strahlung gefiltert. Das Filter wird so gewählt, dass die kurzwelligen Strahlungsanteile wenig, die langwelligen stark geschwächt werden. Für die Oberflächentherapie muss die Strahlung weich, für die Tiefentherapie hart sein. Die Tiefendosis

ist vom Streueffekt und von der Grösse des Einfallsfeldes abhängig und muss so berechnet sein, dass die darüber liegenden Schichten, besonders das Einfallsfeld, nicht geschädigt werden. Durch Vergrösserung der Fokus-Oberflächendistanz wird das Verhältnis der Oberflächen- zur Tiefendosis zugunsten der letzteren verschoben.

Die Röntgenstrahlen werden jedoch nicht nur zur Zerstörung krankhafter Gewebsbildungen verwendet, sondern auch um Umstimmungen im Organismus hervorzurufen, so z. B. zur Behandlung der Leukämie und der Basedow'schen Krankheit. Auch bei einigen Formen der Tuberkulose hat die Röntgenbehandlung Erfolg. Sogenannte Reizbestrahlungen werden bei schlecht heilenden Knochenbrüchen und eitrigen Wunden appliziert, die dadurch schneller vernarben.

6. Röntgenstrahlen und Biologie.

Von grösster Bedeutung für die gesamte Biologie ist die Tatsache, dass es gelingt, mit Röntgenstrahlen Mutationen auszulösen. Das in dieser Hinsicht bestuntersuchte Objekt ist die Fliege Drosophila melanogaster (6).

Mutationen sind sprunghafte Veränderungen der Erbfaktoren oder Gene. Diese finden sich in Querbändern angeordnet in den Chromosomen. Die einzelnen Chromosomen sind verschieden lang; es wurde gefunden, dass sich die einzelnen Mutationsraten wie die Längen der entsprechenden Chromosomen verhalten. Durch Bestrahlung können nicht nur Mutationen, sondern auch Rückmutationen ausgelöst werden. Daneben kommen auch Zerstörungen der organisierten Substanz vor.

Die Mutationsrate ist unabhängig von der Wellenlänge, jedoch abhängig von der Dosis. Damit ergeben sich Parallelen zu der chemischen Strahlenwirkung an leblosem Material.

C. Die Beziehungen strahlender Energie zur Materie.

1. Das optische Licht.

a. Die Absorption.

Die Lichtabsorption ist das energetische Gegenstück zur Lichtemission. Dass diese beiden Prozesse auf entsprechende innermolekulare und -atomare Vorgänge zurückzuführen sind, geht aus der Kongruenz der Emissions- und Absorptionsspektren hervor. Bei allen Spektren unterscheidet man:

1. Linienspektren, die aus einzelnen, scharf voneinander getrennten Linien bestehen.
2. Bandenspektren, die eine Anhäufung von Linien darstellen, die aber nur bei starker Dispersion als Linien in Erscheinung treten.
3. Kontinuierliche Spektren, bei denen auch bei grösster Auflösung keine Linien sichtbar werden.

Auf Grund der Planck'schen Theorie über die quantenhafte Aufnahme und Abgabe der Energie postulierte Einstein seine Frequenz-Energiebeziehung. Danach soll die Frequenz einer emittierten oder absorbierten elektromagnetischen Strahlung dem Energieunterschied zweier Atomzustände entsprechen.

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2$$

Jeder Spektrallinie kommt daher eine ganz bestimmte Energiedifferenz zu. Diese Energiedifferenzen sind Unterschiede in der potentiellen Energie des Atoms oder Moleküls. Sie werden hervorgerufen durch Hebung eines Valenzelektrons auf energetisch höherwertige Bahnen, oder durch das zurückfallen auf die ursprüngliche Bahn. Zur Anregung eines bestimmten Zustandes bedarf das Atom einer bestimmten Minimalenergie, die für die erste Anregungsstufe grösser ist, als der Energieunterschied von den

ersten zu den nachfolgenden Stufen. Dies hat zur Folge, dass nicht nur eine einzelne Linie, sondern eine ganze Serie auftritt. Die Seriengrenze befindet sich am kürzerwelligen Ende. Dort häufen sich die Linien immer dichter. Daraus ist zu ersehen, dass die Energiedifferenzen im Atom asymptotisch einem Maximalwert zustreben, der Ionisierungsspannung. Diese stellt den Grenzwert der Energie dar, die ein elektroneutrales Atom aufnehmen kann. Wenn die Anregungsenergie grösser ist, wird ein Elektron abgelöst. Die über die Ionisierungsspannung hinausgehende Energie erscheint als kinetische Energie des abgelösten Elektrons. Bewegungsenergie tritt nicht gequantlt auf, daher sind in dem nach der Seriengrenze auftretenden Spektrum keine Linien mehr zu erwarten, das Spektrum ist kontinuierlich.

Die Energie der angeregten Atome kann bei der Rückbildung des normalen Zustandes chemisch oder physikalisch wirken. Die Lebensdauer der angeregten Teilchen beträgt ungefähr 10^{-8} sec. In hochverdünnten Gasen mit grosser freier Weglänge der Teilchen kann diese Zeit bedeutend grösser sein. Die Uebertragung der Energie innerhalb der Lebensdauer kann auf verschiedene Art geschehen und ist meistens von der Natur des Stosspartners abhängig. Wenn dieser ein chemisch reaktionsfähiges Molekül darstellt, wird die Energie direkt zum chemischen Umsatz verbraucht. Der Stoss kann zu einer Fluoreszenzstrahlung beim Stosspartner führen, wenn dieser geeignete Resonanzverhältnisse aufweist. In verdünnten Gasen kann es unter Umständen nicht zu einem Stoss während der Lebensdauer des angeregten Teilchens kommen. Es emittiert seine Energie dann als Strahlung gleicher Frequenz wie die Anregungsstrahlung. Ausserdem kann die Energie, wenn die vorgenannten Fälle nicht eintreffen, in Stössen zweiter Art nach Klein-Rosseland (7) als Wärme auftreten.

Bei Molekülen werden die Verhältnisse schon im einfachsten Fall bedeutend komplizierter. Die Gesamtenergie eines solchen Gebildes besteht nicht nur aus Elektronenenergie, sondern auch aus Rotations- und Kernschwingungsenergie. Jede dieser Energieformen ist mit den andern gekoppelt und alle können durch Energieaufnahme oder -abgabe verändert werden. Diese Verhältnisse kommen in den Spektren der Moleküle zum Ausdruck. Die Energieunterschiede der Rotationsterme sind verhältnismässig klein, ihnen entsprechen die dicht aufeinander folgenden Linien. Die Kernschwingungsenergie, die fast loo-fach grössere Energiedifferenzen zur Folge haben kann, ist die Ursache der Banden, die die diesen Unterschieden entsprechend im Spektrum grössere Abstände haben. Die Aenderungen in der Elektronenenergie sind weitaus am grössten. Sie entscheiden über die Lage des ganzen Bandensystems im Spektrum. Der kleinen Rotations- und Kernschwingungsenergie entsprechen auch kleine Frequenzzahlen. Die ihnen zugehörigen Linien befinden sich im Ultrarot. Eine Beschleunigung irgend einer chemischen Reaktion durch diese Strahlen kann daher nur bei solchen Vorgängen erwartet werden, die auch durch Erwärmung eine Beschleunigung erfahren.

Die Gesetzmässigkeit der Stellung der Banden im Spektrum führt zu einer Konvergenzstelle, auf die wie bei den Atomspektren ein Kontinuum folgt. Dies bedeutet, dass die absorbierte Energie bei Molekülen so gross wird, dass infolge der verstärkten Kernschwingungen das Molekül dissoziiert. Die Spaltstücke können die überschüssige Energie als unequantelte kinetische Energie in beliebigen Beträgen mit sich fortführen.

b. Die chemischen Wirkungen.

Für die chemischen Wirkungen des Lichts lassen sich drei Gesetze angeben. Das Gesetz von Grothus-Draper besagt, dass nur das absorbierte Licht wirken kann. Das Gesetz von Bunsen-Roscoe fordert die Proportionalität der chemischen Wirkung mit der absorbierten Lichtmenge. Das photochemische Aequivalenzgesetz von Stark und Einstein ist aus theoretischen Betrachtungen über die Quantentheorie hervorgegangen. Die im gesamten absorbierte Energie E verteilt sich in n Quanten auf ebensoviel Moleküle.

$$E = n \cdot h \cdot \nu$$

Wenn im Idealfall jedes absorbierte Quant einen chemischen Reaktionsakt m zur Folge hat, ist die Quantenausbeute $m/n = 1$. Die optischen und die chemischen Elementarprozesse sind daher einander äquivalent. Beim Primärakt spielen nur die Verhältnisse im Molekül eine Rolle. Der Aggregatszustand oder die Möglichkeiten des Zusammenstosses mit andern Molekülen (Beimengungen oder Verunreinigungen) werden von diesem Gesetz nicht berührt. E. Warburg (8) hat die Gültigkeit des Aequivalenzgesetzes an einfachen Gasreaktionen bewiesen.

Die Quantenausbeute kann grösser sein als 1, wenn sich an den Primärprozess eine Kettenreaktion anschliesst. Bei der Chlorknallgasreaktion werden pro Quant 10^4 -10^5 HCl-Moleküle gebildet. Wenn die Quantenausbeute kleiner wird als 1, muss angenommen werden, dass sich Rekombinationsprozesse abspielen, die in flüssigen und festen Systemen eher möglich sind als in Gasen. Es kann aber auch sein, dass die eingestrahlte und absorbierte Energie durch Stösse zweiter Art als kinetische Energie an die Umgebung abgegeben wird und für den chemischen Umsatz verloren geht. Die auf diese Art hervorgerufenen Abweichungen vom Aequi-

valenzgesetz lassen sich durch Veränderung der Stosswahrscheinlichkeit erkennen. Sie sind also abhängig von Druck, Temperatur und der Anwesenheit von an der Reaktion nicht beteiligten Fremdmolekülen.

Doch ist auch schon das umgekehrte Verhalten beobachtet worden. Wenn das zugeführte Quant nicht ausreicht, um die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion zu liefern, kann der Fehlbetrag aus der kinetischen Energie des Zusammenstosses während der Verweilzeit gedeckt werden (thermophotochemischer Vorgang). Gestützt auf dieses Verhalten nehmen Stern und Volmer (9) an, dass nur die physikalische Anregung als Primärakt dem Einstein'schen Gesetz gehorche. Die chemische Reaktion soll nicht spontan, sondern erst nach dem Zusammenstoss mit einem andern angeregten oder nicht angeregten Teilchen stattfinden. Obschon diese Theorie kaum allgemeine Gültigkeit hat, gibt es doch Beispiele, die nur mit ihrer Hilfe erklärt werden können. Dies trifft besonders für die Photosensibilisierung zu. Hier wird die Energie einer Frequenz, auf die das eigentlich reagierende Molekül nicht ansprechen kann, von dem an der Reaktion nicht beteiligten Sensibilisator aufgenommen und durch Stoss auf das reagierende Teilchen übertragen. Einzelne Sensibilisatoren haben die Fähigkeit, mehrere Quanten zu akkumulieren und dann gesamthaft an den Stosspartner abzugeben. Die Anregungsenergie des Sensibilisators muss immer grösser sein als diejenige des Akzeptors. Die photochemische Ausbeute solcher Reaktionen kann unter 1 liegen, es ist nicht gesagt, dass das Sensibilisatormolekül erfolgreich mit einem reaktionsfähigen Teilchen zusammenstösst. Die Ausbeute wächst, wenn die Konzentration der Akzeptormoleküle im Verhältnis zu der des Sensibilisators gross gewählt wird.

2. Die Röntgenstrahlen.

a. Absorption und Energieverteilung.

Die reine Absorption der Röntgenquanten verläuft wegen der riesigen Grösse dieser Quanten anders als die Absorption des optischen Lichts. Jeder Absorptionsakt im Röntgengebiet führt zur Ionisation des betroffenen Atoms oder Moleküls. Der Energieinhalt des Röntgenquants übersteigt die Ablösearbeit des Elektrons bei weitem. Den Ueberschuss nehmen die Elektronen als kinetische Energie mit sich fort. Diese Elektronen, Photoelektronen genannt, haben je nach ihrer Geschwindigkeit eine gewisse Reichweite, wobei die Energie des Teilchens bei Zusammenstössen mit Atomen und Molekülen stufenweise abgebaut wird. Die Zusammenstösse führen ebenfalls zur Ionisation und damit zur Bildung von Sekundärelektronen, die ihrerseits die gleichen Wirkungen entfalten können wie das Photoelektron, wenn nur ihre Geschwindigkeit gross genug ist. Längs des Weges eines einzelnen Elektrons können sich hunderte von Ionenpaaren bilden, die dadurch entstehen, dass das herausgeschossene Elektron ein positives Ion hinterlässt, und, wenn es von einem elektroneutralen Atom oder Molekül eingefangen wird, ein negatives Ion erzeugt.
Nicht jedes Zusammentreffen zwischen einem Röntgenquant und einem gebundenen Elektron führt unbedingt zum Absorptionsakt. Das Röntgenquant kann an den Elektronen reflektiert werden. In den weitaus meisten Fällen ist diese Reflexion mit einem Richtungswechsel und daher mit einem Energieverlust des Röntgenquants verbunden. Diese Energie wird vom reflektierenden Elektron aufgenommen, das dadurch abgelöst wird. Diese Erscheinung ist als Comptoneffekt bekannt.
Die auf verschiedene Art entstandenen Elektronen haben verschiedene Geschwindigkeiten und können daher auch verschieden wirken. Langsame Elektronen führen zur Ionisation und schliesslich zur

Wärmebildung. Schnelle Elektronen können erneut Röntgenstrahlen auslösen (Sekundärstrahlung), deren Wellenlänge gegenüber dem Primärstrahl länger ist und die Eigenstrahlung der betroffenen Atome darstellt. Zusammen mit den Streustrahlen aus dem Comptoneffekt ist dies Verhalten die Ursache, dass eine homogene Strahlung wohl hergestellt werden kann, dass sie aber beim Schwächungsvorgang in grössern Objekten weitgehend komplex wird. Besonders bei Stoffen mit kleinem Atomgewicht ist die Ablösearbeit der Elektronen viel kleiner als dem Energieinhalt der Röntgenquanten entspricht. Die Voraussetzung für eine starke Streustrahlung ist daher besonders beim Auftreffen von harten Strahlen auf biologische Objekte erfüllt.

Als absorbierte wirksame Energie im Sinne des Grothus-Draper'schen Gesetzes gilt für Röntgenstrahlen der in kinetische Energie der Photo- und Comptonelektronen umgewandelte Anteil der auffallenden Röntgenenergie.

Um den gleichen photochemischen Effekt mit Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge zu erhalten, müssen solche Beträge an Röntgenenergie aufgewendet werden, dass die resultierende Elektronenenergie immer gleich gross ist. Dass Mass für die aus der Röntgenenergie entstandene Elektronenenergie ist das Röntgen, abgekürzt r. Es stellt diejenige Röntgenstrahlenmenge dar, die bei voller Ausnutzung der Sekundärelektronen und unter Vermeidung der Wandwirkungen der Ionisationskammer in einem cm^3 atmosphärischer Luft bei 0^oC und 76 cm Hg-Druck (= 1,293 mg) eine solche Leitfähigkeit bewirkt, dass eine Ladung von einer elektrostatischen Einheit bei Sättigungsstrom gemessen wird. Für die gleiche Dosis in r ergibt sich die gleiche chemische Wirkung unabhängig von der Wellenlänge. Glocker (lo; 11) hat die allgemeine Gültigkeit dieses Gesetzes an verschiedenen

Objekten dargetan. Dadurch gleicht sich die Wirkung der Röntgenstrahlen an diejenige der Korpuskularstrahlen an. Bei diesen liegen besonders für Alphastrahlen grundlegende Arbeiten von Lind (12) vor.

b. Die Lind'sche ionochemische Aequivalenz.

Alphastrahlen sind doppelt positiv geladene Heliumkerne, die beim Zerfall verschiedener radioaktiver Elemente auftreten. Sie haben eine bedeutend kleinere Geschwindigkeit als die aus Elektronen bestehenden Betastrahlen; infolge ihrer grossen Masse besitzen sie jedoch eine ungefähr 100 Mal so grosse kinetische Energie. Dementsprechend ist auch ihre ionisierende Wirkung. Die von radioaktiven Elementen emittierte Alphastrahlung kann infolge ihres grossen Ionisierungsvermögens genau bestimmt werden. Aus der Zahl N der Ionenpaare und der Zahl M der umgesetzten Moleküle bei durch diese Strahlen hervorgerufenen chemischen Reaktionen lässt sich die Ionenausbeute pro Ionenpaar = M/N berechnen.

Gestützt auf Versuche von Duane und Scheuer (13), die zeigten, dass die Zersetzung von flüssigem Wasser und Eis dem Umsatz nach bei gleicher absorbierter Energie ziemlich genau der Zahl der Ionenpaare in Luft entspricht, schloss Lind, dass die Zahl der erzeugten Ionenpaare vom Aggregatzustand unabhängig sei. Ferner fand Lind, dass für die gleiche chemische Reaktion der Quotient M/N immer den gleichen Wert hat, gleichgültig welche ionisierende Strahlenart die Ionen lieferte. In den meisten Fällen bewegt sich der Wert der Ionenausbeute zwischen 0,5 - 2o. Das von Lind gesammelte Material lässt unzweifelhaft darauf schliessen, dass für die chemische Wirkung ionisierender Strahlen die Zahl der gebildeten Ionen massgebend ist.

c. Die wichtigsten bekannten Röntgenreaktionen.

Die Zahl der chemischen Röntgenreaktionen ist viel geringer als die der eigentlichen photochemischen Reaktionen. Der Grund liegt nicht zuletzt darin, dass eine Röntgenröhre viel kostspieligere Installationen benötigt als andere Strahlenquellen. Ausserdem liefern Röntgenröhren nur etwa ein Promille der hineingesteckten Energie in Form von Röntgenquanten, deren Nutzeffekt selber wieder nur einige Prozent beträgt. Die feststellbaren chemischen Umsätze sind daher meist ausserordentlich gering und machen lange Bestrahlungszeiten notwendig. Das Hauptgewicht bei der Behandlung röntgenchemischer Probleme liegt aus diesen Gründen auf der Auswahl der analytischen Methoden, ihrer Verfeinerung und der Ausschaltung von Fehlerquellen.
Zur Ausführung von Versuchen, die eine einfache Berechnung der Elektronen- oder Ionenausbeute ermöglichen sollen, arbeitet man vorteilhaft mit monochromatischer Strahlung und kleinen Schichtdicken des Objekts. Um dagegen ein chemisches System auf seine qualitative Röntgenempfindlichkeit zu prüfen, ist es günstiger, eine ungefilterte Strahlung zu verwenden, damit die Intensität durch das Filter nicht unnötig geschwächt wird.
Wohl die bedeutendste aller chemischen Reaktionen im Röntgengebiet ist die Schwärzung der photographischen Schicht. Die Untersuchungen von Glocker und Berthold (14) an der entwickelten Platte stimmen mit den Untersuchungen von Eggert und Noddack (15; 16) überein, die an unentwickeltem Material erfolgten. Diese Autoren wiesen nach, dass bei einer Wellenlänge von 0,45 Å pro Quant eine primäre Silberabscheidung von ca. 1000 Atomen erfolgt. Günther und Tittel (17) konnten diese Ergebnisse bestätigen

Den experimentellen Beweis für die Wellenlängenunabhängigkeit der chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen, wenigstens für das vorliegende System, erbrachten Glocker und Risse (18) mit ihrer Untersuchung über die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd und Ammoniumpersulfat in verdünnter wässeriger Lösung. Die verwendete monochromatische Strahlung hatte Wellenlängen zwischen 1,54 und o,19 Å. Der Zerfall wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt. Aus den physikalischen Daten wurde ermittelt, wie gross im einzelnen Fall die im Reaktionsgemisch steckengebliebene Elektronenenergie sein musste. In allen Versuchen mit vier verschiedenen Wellenlängen wurde diese Energie gleich gross gefunden.
Risse (19) hat dann später gefunden, dass diese Verhältnisse nur bei sehr verdünnten Lösungen zutreffen. Der Zerfall des Wasserstoffperoxyds wird bei höhern Konzentrationen sehr kompliziert.

Die folgende Zusammenstellung führt hauptsächlich die neuern Arbeiten auf. Für die vor 193o publizierten Arbeiten sei auf eine zusammenfassende Abhandlung von Risse (3) verwiesen. Die erste Kolonne gibt das Bestrahlungsobjekt an, die zweite die durch die Röntgenwirkung verursachten und beobachteten Veränderungen und in der dritten sind die Autoren aufgeführt. Die daneben stehenden Zahlen verweisen auf die entsprechenden Nummern im Literaturregister.

Bestrahlungsobjekt	Beobachtung	Lit.	Autor
Wasser	pH-Veränderung	(2o)	Günther und Holzapfel
Wasser	Erhöhung der Leitfähigkeit	(21) (22)	Schnurmann Reiter
Wasser	Keine Zersetzung	(23)	Fricke und Brownscombe
Wasser in Gegenw. von Br' oder J'	Bildung von H_2	(24)	Fricke und Hart
Wasserdampf Flüss. Wasser	Zersetzung	(25) (26)	Günther und
Eis	Keine Zersetzung		Holzapfel
Knallgas + Xenon	Wasser	(27)	Günther und Holzapfel
O_2 in Wasser	H_2O_2, $H_{atom.}$?	(28)	Risse
O_2 in Wasser	H_2O_2	(29)	Fricke
H_2O_2	Zersetzung	(3o) (31) (32)	den Hoed und Spiers Fricke Hopwood
Chlorknallgas	HCl	(33) (34)	Günther und Götzky Lind und Livingston
$H_2 + Br_2$	HBr	(35)	Günther und Leichter
HJ	$H_2 + J_2$	(35)	Günther und Leichter
n/1ooo J_2	J_2 verschwindet	(36)	Casati
NH_3 + Xenon	N_2	(27)	Günther und Holzapfel
Ba-azid	Ba-nitrid + N_2	(37)	Günther, Lepin und Andreew
KJ	J_2	(38) (39)	Clark und Pickett Woodard, Quimby und Downes
Eder'sche Lösung	HgCl	(39)	Woodard, Quimby und Downes
$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	(38) (4o) (41)	Clark und Pickett Shishacow Fricke und Hart

$Fe(CNS)_3$	Entfärbung	(36)	Casati
$Fe_2(SO_4)_3$	Kein Effekt	(38)	Clark und Pickett
NO_2'	NO_3' + H_2	(42)	Fricke und Hart
$Fe(CN)_6''''$	$Fe(CN)_6'''$	(43)	Fricke und Hart
AsO_3'''	AsO_4'''	(43)	Fricke und Hart
SeO_3''	SeO_4''	(43)	Fricke und Hart
$K_2S_2O_5$	$KHSO_4$	(32)	Hopwood
Chromsäure	Reduktion	(44)	Fricke und Washburn
KNO_3	KNO_2 + O_2	(38)	Clark und Pickett
KJO_3	KJ + J_2	(38)	Clark und Pickett
$KMnO_4$	MnO_2	(38)	Clark und Pickett
Graphit + O_2	CO + CO_2	(45)	Sihvonen
CCl_4	Cl_2	(46)	Roffo und Correa
$CHCl_3$ in H_2O	HCl	(36)	Casati
Anthracen Dianthracen Fumarsäure Maleinsäure	Keine Wirkung	(38)	Clark und Pickett
J_2 + Benzol	Addition	(38)	Clark und Pickett
Azomethan	Zerfall	(47) (48)	Günther und Theobald Günther und Gebert
Benzophenondiazid	Zerfall	(49)	Günther, Cronheim und Götzky
Azide organ. Säuren Schwefelstickstoff	Kein Zerfall	(50)	Günther, Cronheim und Götzky
Ameisensäure	CO_2 + H_2	(51)	Fricke und Hart

Glukose	Stark reduzierende Substanzen	(52)	Becker und Holtz
Rohrzucker	Kleine Inversion	(38)	Clark und Pickett
Alkohole Aldehyde Ketone Fettsäuren	$CO_2 + H_2$	(53)	Fricke, Hart und Smith
Aldehyde Ketone	Kondensation	(38)	Clark und Pickett
Piperidin Chinolin	Kondensation	(54)	Kailan
Verschiedene Aminosäuren	Aenderung d. Abs. im UV.	(55) (56) (57) (58)	Becker und Freytag Becker Becker Becker
Auxine	Inaktivierung	(59)	Skoog
Redoxfarbstoffe	Reduktion	(60) (61) (62)	Stenstrom und Lohmann Stenstrom und Street Seitz
Apfelpektin	Viskositätsänderung	(63)	Dwight und Kersten
Mineralöl	Aenderung des Abs.spektrums	(64)	Stenstrom und Vigness
Polyacrylsäurelösung	pH-Aenderung	(65)	Holzapfel
Methylmethacrylat	Polymerisation	(32)	Hopwood
Gelatine	Herabsetzung der Viskosität	(66)	Woodard
Eiweiss	Reduzieren nach Bestr. Methylenblau	(67) (68)	Wels Wels
Eiweiss	Denaturierung	(69) (70)	Fricke Matuo
Eiweiss	-S-H und -S-S-Gruppen unverändert	(71)	Heeren und Seuberling

II. PROBLEMSTELLUNG.

Die Veränderungen, die nach Röntgenbestrahlung lebender pflanzlicher und tierischer Zellen auftreten, sind wohl letzten Endes auf Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanzen des Zellinhaltes zurückzuführen. Über den chemischen Mechanismus der primären Strahlenwirkung und über die physiologischen Folgereaktionen ist man jedoch noch ganz im Unklaren.

Dies ist weiter nicht überraschend, da die einfachste lebende Zelle stofflich ein äusserst kompliziertes und vorerst noch bei weitem nicht vollständig bekanntes System darstellt. Das Ziel, die Beschreibung des Angriffs der Röntgenstrahlen, sowie die physikalische und chemische Erfassung der Folgereaktionen, liegt somit noch in weiter Ferne.

Wohl ist man aber imstande, biologische Gesetzmässigkeiten der Strahlenwirkung festzustellen. Darunter sind zu verstehen:

1. Die Unabhängigkeit der feststellbaren Veränderung von der eingestrahlten Röntgenwellenlänge wenn die in r gemessene Dosis in jedem Fall gleich gross ist.
2. Die Abhängigkeit der Strahlenwirkung vom Entwicklungsalter der Zelle.
3. Das Auftreten eines Zeitfaktors. Dieser ist gleich dem Quotienten aus Effekt bei langer Expositionszeit und kleiner Dosis durch Effekt bei kurzer Expositionszeit und grosser Dosis.

Ein anderer Weg, die biologische Strahlenwirkung zu analysieren, besteht in der Bestrahlung der chemischen Komponenten der Zelle. Dieser chemische Modellversuch gibt uns die Möglichkeit, mit Hilfe einfacher bekannter Stoffsysteme den Einfluss der Röntgenstrahlen systematisch durchzuprüfen. Dabei können vorzugsweise

solche Stoffe Verwendung finden, die entweder selbst im biologischen Geschehen eine Rolle spielen, oder solche, die dafür ein einfaches Modell abgeben.

Das sehr komplizierte physikalische und chemische Geschehen der lebenden Zelle ist an die Gegenwart von Wasser gebunden. Dauerformen, wie Sporen oder Samen höherer Pflanzen, erwachen nur in feuchter Umgebung zu aktivem Leben, zeigen also nur bei Anwesenheit von Wasser die charakteristischen Lebensäusserungen Stoffwechsel und Wachstum. In jeder Zelle mit aktiven Lebensprozessen beträgt der Wassergehalt rund 60 - 80 %.

Die zentrale Stellung des Wassers ist die Folge seiner Fähigkeit, viele anorganische und organische Stoffe zu lösen und sie zum Teil zur Bildung freier Ionen zu veranlassen, sowie hochmolekulare Stoffe zu quellen und kolloid zu dispergieren.

Zur Aufklärung chemischer Modellversuche, die unter physiologischen Bedingungen stattfinden sollen (also in Gegenwart von Wasser), ist es notwendig, die Reaktionsweise des reinen Wassers bei Röntgenbestrahlung zu kennen. Dabei zeigt es sich, dass schon diese einfache Verbindung verschiedenen Veränderungen unterliegt. Wir können reversible und irreversible Reaktionen unterscheiden. Zu den ersten zählen pH-Depression und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, zu den zweiten die Zersetzung des Wassers in seine Elemente und das Auftreten von atomarem Wasserstoff.

Das Absinken des pH nach Röntgenbestrahlung reinen Wassers verschiedener Herkunft wurde von Günther und Holzapfel (2o) untersucht. Dieser Effekt ist temperaturabhängig und verschwindet in der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers vollständig. Geringste Mengen von Verunreinigungen können die Reaktion in unübersichtlicher Weise verstärken oder verhindern. Daraus ergibt sich die strikte Forderung, zur Durchführung röntgenche-

mischer Untersuchungen nur Reagenzien höchster Reinheit zu verwenden.

Schnurmann (21) und Reiter (22) berichten über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers während der Bestrahlung mit Röntgenquanten. Die Erhöhung beträgt nach Reiter 4,3 Promille.

Die Aenderung der Leitfähigkeit muss ihren Grund darin haben, dass die Röntgenstrahlen auf das Wasser ionisierend wirken, wie sie es ja auch bei Gasen tun. Dadurch wird das Gleichgewicht

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

etwas nach der rechten Seite verschoben, da die Ionen nur aus dem Wasser selbst stammen können. Die Dissoziationskonstante des Wassers wird also vorübergehend erhöht.

Günther und Holzapfel (25; 26) haben die Bildung von H_2 und O_2 aus Wasser bei Röntgenbestrahlung festgestellt. Dieser Vorgang, der formal der Gleichung

$$2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2$$

gehorcht, findet nur in gasförmigem und flüssigem Wasser statt, während Eis sich als indifferent erweist. Als Zwischenprodukte muss man freie Atome und Radikale annehmen, die nach folgenden Gleichungen entstanden sein können:

$$H_2O \longrightarrow H^\bullet + OH^\bullet$$

$$OH^\bullet \longrightarrow H^\bullet + O^\bullet$$

Risse (81) glaubt den atomaren Wasserstoff durch die Bildung von Molybdänblau nachgewiesen zu haben. Ausserdem sind zahlreiche röntgenchemische Reaktionen bekannt, die eine Oxydation oder Reduktion darstellen, die also auf das Vorhandensein von atomarem Wasserstoff oder Sauerstoff zurückgeführt werden können. (Siehe die Zusammenstellung der wichtigsten Röntgenreaktionen).

Aus der Vielzahl der Röntgenreaktionen am Wasser allein und aus den verschiedenartigen Wechselwirkungen zwischen Wasser und or-

ganischem Material geht schon deutlich hervor, wie mannigfaltig der Einfluss von Röntgenstrahlen auf lebende Zellen im Hinblick auf die primäre Reaktion sein kann.

Um die Strahlenwirkung an der lebenden Zelle zu erfassen, sind zahllose chemische Modellversuche nötig. Bei diesen ist prinzipiell der in der Zelle vorhandene Stoff in dem Zustand zu bestrahlen, in dem er auch in der Zelle unter normalen Bedingungen vorkommt und zu prüfen, welche Veränderungen er erleidet. In der Vorliegenden Arbeit wurde das Problem herausgegriffen, organische Substanzen, die durch Wasser hydrolytisch spaltbar sind, in wässeriger Lösung zu bestrahlen und die Strahlenwirkung durch Vergleich des Ausmasses der Hydrolyse mit und ohne Bestrahlung zu bestimmen.

Als erstes Bestrahlungsobjekt diente Aethylazetat. Dieser Stoff ist leicht sehr rein zu erhalten. Das Molekül ist verhältnismässig einfach gebaut und konnte nach unserer Arbeitshypothese nur an der reaktionsfähigsten Stelle, der Esterbrücke angegriffen werden. Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf eine wässerige Aethylazetatlösung sollte sich darin zu erkennen geben, dass bei der bestrahlten Lösung eine stärkere Hydrolyse eintrete als bei einer gleichzeitig angesetzten unbestrahlten Kontrolllösung. Als Mass der Hydrolyse diente der Gehalt der Lösungen an Essigsäure, der durch pH-Messungen quantitativ ermittelt wurde.

Aethylenbromid fand als zweite Modellsubstanz Verwendung. Diese Verbindung kann ebenfalls in grosser Reinheit dargestellt werden. Im Gegensatz zum Aethylazetat, das die gleiche effektive Atomnummer wie tierisches Gewebe hat, sich also in Bezug auf die Absorption von Röntgenenergie davon nicht unterscheidet, ist das Molekül des Aethylenbromids dank seines Gehaltes an schweren Bromatomen in der Lage, die Rontgenstrahlen besser zu absorbieren. Bei der Bestrahlung von Aethylenbromid in wässeriger

Lösung war die Bildung von Bromwasserstoff zu erwarten. Der Bestrahlungseffekt kann auch hier mit Hilfe der pH-Messung quantitativ bestimmt werden.

Das dritte Bestrahlungsobjekt ist eine biologisch ausserordentlich wichtige Substanz: Natrium-Thymonukleinat.

Als charakteristischer Bestandteil der Zellkerne spielen die Nukleinsäuren, mit Eiweiss verbunden als Nukleoproteide bei der Zellteilung und bei der Vererbung die Hauptrolle.

Besonderes Interesse beanspruchen die Auslösungen von Mutationen durch Röntgenstrahlen. Systematische Versuche, hauptsächlich an Drosophila melanogaster, wurden durch Timoféeff-Ressovski und Mitarbeiter (6) ausgeführt; Versuche von Hertwig (zit. nach (2).) mit bestrahltem Froschsperma gaben ein analoges Bild. Ueberall zeigte es sich, dass die bestrahlten Kerne und damit auch die Chromosomen zu Trägern von mutierten Genen, hauptsächlich von Letalgenen, wurden. Auch Rückmutationen kommen vor. Diese katastrophalen Veränderungen lassen sich einigermassen erklären, wenn man mit Caspersson (77) annimmt, dass der Zellkern dank seines Gehaltes an Nukleoproteiden befähigt ist, die hochspezifischen Zelleiweisse aufzubauen.

Welchem Anteil der Nukleoproteide, dem Polynukleotid oder dem Eiweiss diese Fähigkeit zugeschrieben werden soll, lässt sich nicht entscheiden. Dem Nukleoproteid wird wohl eine Art Fermentcharakter zugestanden werden müssen. Es genügt nicht, dass eine prosthetische Gruppe im Molekül vorhanden ist (in diesem Fall Nukleinsäure), sondern diese muss an ein ganz spezifisches Eiweiss gebunden sein.

Durch Ultraviolettbestrahlung der Spermien des Lebermooses Sphaerocarpus (zit. nach (2).) konnten ebenfalls Mutationen ausgelost werden. Dabei zeigte es sich, dass die grösste Mutationsrate bei einer Wellenlänge von 265 mμ auftrat. Diese Wellen-

länge fällt mit dem Absorptionsmaximum der Nukleinsäuren zusammen. Daraus darf aber auf keinen Fall geschlossen werden, dass die Nukleinsäuren selbst für den biologischen Ablauf der Strahlenwirkung verantwortlich seien. Es kann sich hier gerade so gut um eine Photosensibilisierung handeln, bei der die durch die Nukleinsäure absorbierte Energie an einen andern Kern- oder Chromosomenbestandteil abgegeben werden kann. Bei den oft festgestellten Chromosomenbrüchen könnte es sich um Brüche infolge mangelnder mechanischer Festigkeit handeln, hervorgerufen durch Denaturierung des Eiweisses bei Bestrahlung.

Dass die verschiedensten Eiweisse strahlenempfindlich sind, und zwar sowohl gegen Ultraviolett-, wie gegen Röntgen- und Radiumstrahlung, geht aus den zahlreichen Literaturstellen hervor (67; 68; 69; 7o; 71). Auch einzelne Aminosäuren sind bei Bestrahlung chemischen Aenderungen unterworfen. (55; 56; 57; 58). Es war nun von grossem Interesse, den nicht-eiweissartigen Bestandteil der Nukleoproteide, ein Polynukleotid auf seine Strahlenreaktion hin zu untersuchen. Das mir zur Verfügung stehende Präparat, mit dem schon verschiedene Untersuchungen ausgeführt wurden (78), stellte Caspersson im Jahre 1937 her.

Die zur Nachprüfung der Strahlenwirkung geeigneten Methoden sind die Viskositätsmessung und die Messung der Strömungsdoppelbrechung, da als Strahlenwirkung ein Abbau der Makromoleküle in Frage kommen konnte.

III. BESTRAHLUNGSVERSUCHE AN DEFINIERTEN ORGAN. VERBINDUNGEN.

A. Aethylazetat.

Das Fortschreiten der Hydrolyse wässeriger Aethylazetatlösungen kann durch Bestimmung der entstehenden Essigsäure quantitativ erfasst werden. Da zu Beginn der Hydrolyse die Bildung von Essigsäure sehr gering ist, besteht die Aufgabe, kleinste Mengen in einer Umgebung von viel Aethylazetat genau zu bestimmen. Die Titration mit Lauge, ob potentiometrisch oder mit Indikatoren, ist nicht genügend genau. Von den möglichen Methoden ohne Stoffeingriff: Bestimmung des pH, Messung der Leitfähigkeit oder Bestimmung mit dem Polarographen, wurde die erste gewählt, weil sie zur Bestimmung der H-Ionen spezifisch und sehr empfindlich ist. Versuche mit dem Polarographen liessen diesen als für meine Zwecke ungeeignet ausscheiden. Mit der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung wurden keine Messungen gemacht.

a. pH-Messung. (72; 73).

Der von Sörensen 1909 eingeführte Ausdruck pH stellt bekanntlich den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration dar. Aus dem pH einer Lösung kann also die Konzentration der Wasserstoffionen und damit auch des wasserstoffionabspaltenden Stoffes berechnet werden, wenn dessen Dissoziationskonstante bekannt ist, oder wenn eine Eichkurve des betreffenden Stoffes aufgenommen wurde.
Zur Messung des pH stehen verschiedene Möglichkeiten offen: Kolorimetrische Methode mit Indikatoren; Wasserstoff-, Antimon-, Chinhydron- und Glaselektrode.
Meine Messungen führte ich alle mit Hilfe der Glaselektrode aus.

1. Die Apparatur zur pH-Bestimmung.

Siehe Fig. 1 und 2.

Im organisch-chemischen Institut steht ein Röhrenpotentiometer zur Verfügung, das die Bestimmung des pH auf $\pm$ 0,01 Einheiten genau gestattet. Das Gerät besteht aus drei Teilen:

Stromquelle

Potentiometer mit Röhrenverstärkung

Elektrodensystem.

Legende zu Fig. 1 und 2.

A Ablaufrohr

B Gummigebläse zum Hochdrücken des Spülwassers

C Kalomelhalbelement

D Steigrohr mit Spritzdüse

E Erdleitung

F Faradaykäfig

G Glaselektrode

H_1 Zweiweghahn mit Winkelbohrung von 120°

H_2 Dreiweghahn

J Kleines Stativ aus Glas mit Schelle und Klammer zum Befestigen der Glaselektrode

K_1 Elektrische Ableitung der Kalomelelektrode

K_2 Abgeschirmtes Kabel der Glaselektrode

L Luftzuführungsrohr

M Messelektrodengefäss

S Stativ mit auf Isoliermaterial montierten Klammern

U_1 U-Rohr mit Kalziumchlorid

U_2 U-Rohr mit Natronasbest

U_3 U-Rohr mit Kalziumchlorid und dichtem Wattefilter

V Ueberdruckgefäss

W Waschflasche mit Kalilauge

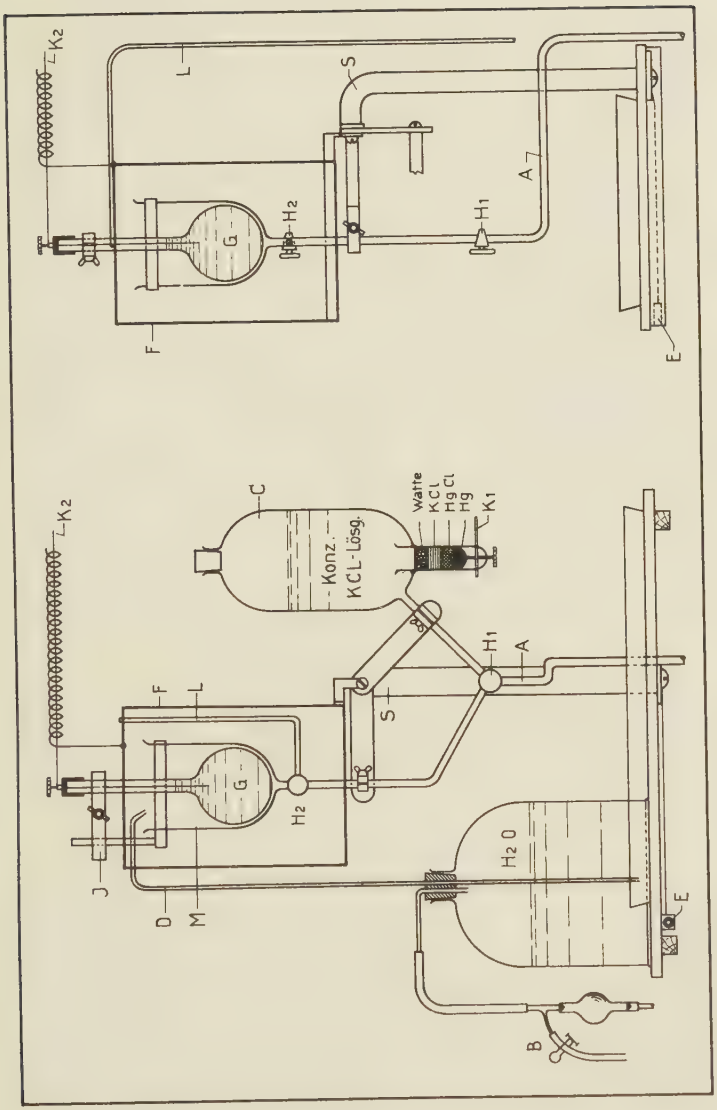

FIG. 1 MESSELEKTRODE

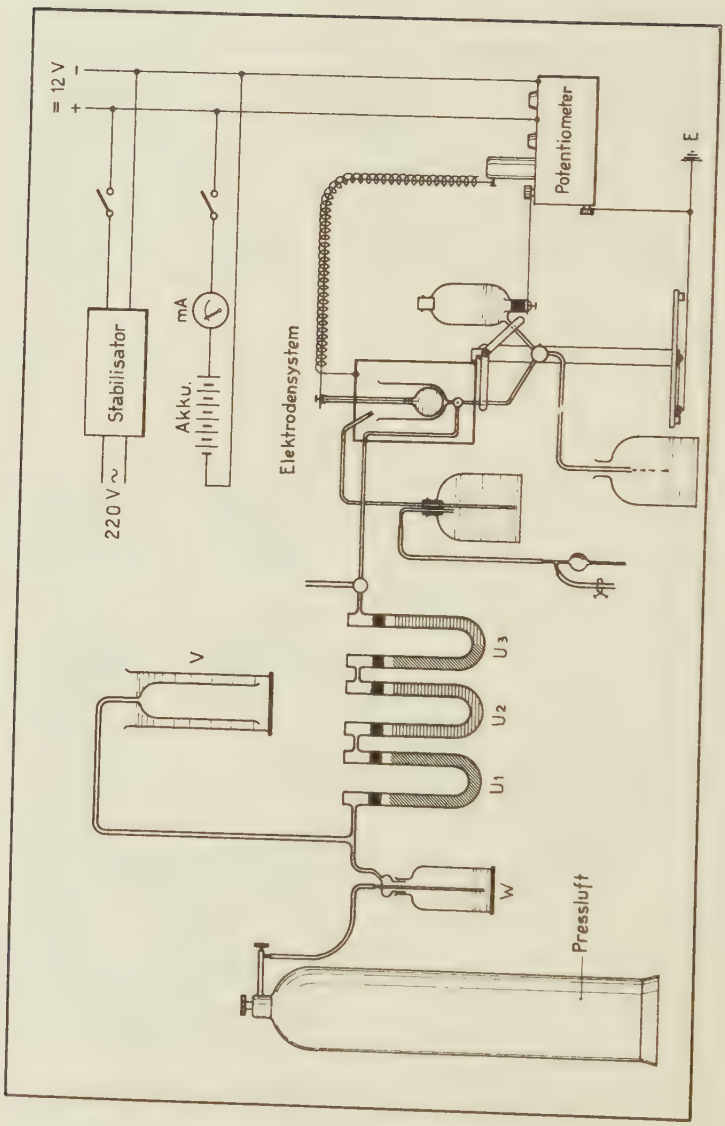

FIG. 2 SCHEMA DER MESSAPPARATUR

Die Stromquelle. Das Potentiometer verlangt eine möglichst konstante Betriebsspannung von 12 Volt bei einer Stromstärke von ungefähr 100 mA. Dieser Strom wird von einem Stabilisatorgerät geliefert, das am Wechselstromnetz angeschlossen ist. Das Potentiometer reagiert jedoch bereits auf Spannungsschwankungen von 1 mV; bei grossen Spannungsschwankungen im Wechselstromnetz kann daher das Stabilisatorgerät die einen störungsfreien Betrieb gewährleistende Spannungskonstanz nicht aufrecht erhalten. Aus diesem Grunde ist das Stabilisatorgerät mit einer Akkumulatorenbatterie von 6 Zellen parallel geschaltet. Der Ausgangswiderstand des Stabilisatorgerätes ist so eingestellt, dass der Batterie nur 4 - 8 mA entnommen werden. Durch diese geringe Belastung bleibt der Spannungsabfall über die Dauer der Messungen in sehr kleinen Grenzen, die Spannung am Potentiometer wird dadurch gezwungenermassen ebenfalls konstant bleiben.

Das Potentiometer. Es handelt sich um ein Kompensationsinstrument, bei dem das Potential der zu messenden Lösung auf das Gitter einer speziellen Verstärkerröhre geleitet wird. Der resultierende Anodenstrom wird gegen ein Normalelement kompensiert. Als Nullinstrument dient ein empfindliches Galvanometer. Die Ablesung geschieht direkt in pH-Einheiten. Die Erdleitung, ein Kupferkabel von 4 mm^2 Querschnitt, ist direkt an der Hauptwasserleitung des Instituts angeschlossen.

Das Elektrodensystem. Das zur Ausführung der Messungen benutzte Elektrodensystem habe ich speziell für meine Arbeiten konstruiert. Das Kalomelhalbelement C ist direkt mit dem Messelektrodengefäss M zu einem Ganzen verschmolzen und mit einem Faradaykäfig F aus engmaschigem Kupferdrahtnetz gemeinsam an einem geerdeten Stativ S befestigt. Das Stativ S ist auf eine hölzerne Grundplatte montiert, auf der eine Flasche mit destilliertem Wasser aufge-

stellt ist. Die Wasserflasche ist mit einem Gummigebläse B versehen, damit durch das als Spritzdüse ausgebildete Steigrohr D Wasser hochgedrückt und das Messelektrodengefäss M mit der Glaselektrode G gründlich ausgespült werden kann. Da die gesättigte Kaliumchloridlösung im Kalomelhalbelement ständig durch die Hahnen, die nicht gefettet werden dürfen, austritt, befindet sich auf der Grundplatte eine Entwicklerschale, wo sich abtropfende Flüssigkeiten sammeln können, ohne die Apparatur zu beschmutzen. Das Ablaufrohr A ist durch einen Gummischlauch mit einer grossen am Boden befindlichen Flasche verbunden. Dies ermöglicht die Ausführung grosser Messreihen, ohne dass man sich um die ablaufenden Flüssigkeitsmengen zu kümmern hat. Die Erdleitung E kann einfach an einer an der Grundplatte montierten Steckbuchse mit einem Bananenstecker angeschlossen werden.

Die Absorptionsgefässe für die Befreiung der Pressluft von Kohlensäure sind auf einem besondern Brett montiert. Beide Einrichtungen sind auf diese Weise immer in Betriebsbereitschaft und trotzdem leicht beweglich.

Das Elektrodensystem bietet folgende Vorteile: Ohne irgend etwas auseinandernehmen zu müssen, kann das Messelektrodengefäss mit der Glaselektrode leicht und sehr gründlich ausgewaschen werden. Dies ist besonders wichtig bei hochverdünnten, ungepufferten Lösungen. Durch einfaches Drehen von Hahn H_2 kann kohlensäurefreie Luft durch die Lösung im Messgefäss getrieben werden. Zwischen den beiden Hahnen H_1 und H_2 besteht die Verbindung aus Kapillarrohr, wodurch verhindert wird, dass die gesättigte Kaliumchloridlösung aus dem Kalomelhalbelement sich durch Diffusion mit der Lösung im Messelektrodengefäss mischen kann und dadurch die pH-Werte verfälscht. Der Faradaykäfig und die Abschirmung der Glaselektrodenableitung bieten Schutz vor

elektrostatischen Erscheinungen, die sich ohne diese Vorrichtungen für die Messungen sehr nachteilig auswirken oder sie sogar unmöglich machen können.

Infolge des Asymmetriepotentials der Glaselektrode, das sich ständig ändert, muss vor Beginn einer Messreihe die Elektrode und das Potentiometer mit einem Standardpuffer geeicht werden. Für meine Zwecke wählte ich eine m/2o Lösung von Kaliumbiphthalat mit einem pH von 3,97. Die Glaselektrode liefert nur innerhalb gewisser Grenzen um den Eichwert genaue Ergebnisse. Das pH meiner Lösungen bewegte sich zwischen 3 und 7, die gemessenen Werte können als zuverlässig angesehen werden.

2. Die Behandlung der Gefässe und der Substanzen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Reinhaltung der benötigten Geräte geschenkt. Die zum Aufbewahren und Ansetzen der Lösungen, sowie zum Transport der untersuchten Substanzen vom chemischen ins Röntgeninstitut verwendeten Flaschen waren aus Jenaer Geräteglas, in einigen Fällen aus Quarz. Die Bestrahlungen wurden in einer Platinschale vorgenommen.

Die Glasgefässe wurden vor Ingebrauchnahme mit rauchender Salpetersäure eine Stunde stehen gelassen und dann mehrere Male mit destilliertem Wasser gespült. Anschliessend wurden sie lo Minuten gedämpft, wieder mit destilliertem Wasser gespült und nochmals lo Minuten gedämpft. Darauf kamen sie für 3 - 4 Stunden in den Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 13o und 15o °.

Da die Flaschen nur mit verdünnten wässerigen Lösungen flüchtiger Stoffe in Berührung kamen, wurde in der Folge einfacher vorgegangen. Nach Gebrauch wurden die Flaschen mit destilliertem Wasser gespült, 5 Minuten gedämpft, gespült, nochmals 5 Minuten gedämpft und im Trockenschrank getrocknet.

Die Flaschen wurden immer in der genau gleichen Weise behandelt, und zwar jedesmal unmittelbar vor der Verwendung.

Die Quarzgefässe wurden in der gleichen Weise wie das Glas behandelt, nur wurden sie nicht im Trockenschrank getrocknet, sondern ausgeglüht und in einem leeren Exsikkator erkalten gelassen.

Die Platinschale wurde einfach mit destilliertem Wasser gespült, geglüht und in einem leeren Exsikkator erkalten gelassen. Um sie vor Staub und Verschmutzung zu schützen, wurde sie in Cellophan eingewickelt.

Die benötigten Pipetten, Büretten und Messkolben waren durchwegs Normalpräzisionsgeräte.

Auch die Destillationsapparate, alles Geräte aus Jenaer Glas mit Normalschliffen, wurden ausgedämpft, im Trockenschrank scharf getrocknet und noch warm zusammengesetzt, dann mit einem reinen trockenen Luftstrom an der Wasserstrahlpumpe ausgeblasen.

Das zu den Bestrahlungsversuchen verwendete Aethylazetat wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, mit gekörntem Kalziumchlorid mehrere Stunden vorgetrocknet, dann eine Stunde mit Natriummetall in der Kälte stehen gelassen und schliesslich zwei Mal über Natrium destilliert. Die Destillation erfolgte im Luftbad. Der Vorstoss der Destillationsapparatur war durch ein langes Kalziumchloridrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Das Aethylazetat ging gewöhnlich innerhalb $0{,}4^{0}$ über und war vollständig frei von Essigsäure.

Das zum Ansetzen der Lösungen verwendete Wasser, sogenanntes "Leitfähigkeitswasser", wurde einem kontinuierlich arbeitenden Destillationsapparat aus Pyrexglas mit Gasheizung, später einem verbessertem Modell mit elektrischer Heizung entnommen. Da die Leistung dieser Apparate nur ungefähr ein Liter pro Stunde beträgt, wurde das Wasser zunächst in einem 10 Liter fassenden

Vorratsgefäss aus Jenaer Glas gesammelt; in den meisten Fällen wurde es jedoch direkt in die bei den Versuchen benötigten Flaschen frisch destilliert. Ich stellte nämlich fest, dass das destillierte Wasser selbst in /verschlossenen Jenaer Flaschen, die schon mehrere Monate im Gebrauch waren, bei längerer Aufbewahrungsdauer beträchtliche Mengen Wasserstoffionen enthält. Der festgestellte Effekt ist nicht auf einen eventuellen Kohlensäuregehalt zurückzuführen, da die Kohlensäure während der pH-Messung durch einen CO_2-freien Luftstrom ausgetrieben wird, sondern es muss sich um aus dem Glas aufgenommene saure Bestandteile handeln.

	pH
Frisch destilliert	6,60
Nach 4 Tagen	5,87
Nach 8 Tagen	5,76

Tab. 1. pH-Veränderung von Wasser beim Aufbewahren in Jenaer Geräteglas.

Aus diesem Grunde wurden empfindliche Lösungen mit einem pH um den Neutralpunkt so rasch als möglich untersucht. Bei Lösungen, deren pH unterhalb der in Tabelle 1 angegebenen Werte liegt, bedingt diese Erscheinung jedoch kein Fehler mehr.

3. Das Austreiben der Kohlensäure.

Wenn die pH-Messungen eine zuverlässige quantitative Bestimmung der Essigsäure gewährleisten sollten, mussten in erster Linie die störenden Faktoren beseitigt werden.
Da die Lösungen von Aethylazetat in Wasser während der Dauer der Bestrahlung und beim Einfüllen in das Messelektrodengefäss mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, musste die Luftkohlensäure eine Fehlerquelle darstellen.

Von den zwei Wegen, die Kohlensäure auszuschalten, nämlich entweder durch kohlensäurefreimachen vor den Versuchen und Arbeiten unter Luftabschluss während der Bestrahlungen und Messungen, oder durch Austreiben der Kohlensäure erst während der Messungen, wurde der zweite gewählt, da er sich technisch viel leichter durchführen lässt und auch sicherer ist.

Das Elektrodensystem ist speziell für diesen Zweck konstruiert worden. (Siehe Fig. 1 und 2). Durch das seitliche Rohr L und den Dreiweghahn H_2 kann während der Messungen kohlensäurefreie Luft durch die zu messende Lösung getrieben werden. Enthält die Lösung tatsächlich Kohlensäure, streben die pH-Werte mit der Zeit einem Grenzwert zu, der näher dem Neutralpunkt liegt und dem wirklichen pH der Lösung entspricht. Am Konstantbleiben dieses Wertes erkennt man ohne weiteres, dass die Kohlensäure vollständig entfernt worden ist. (Siehe Tab. 2).

Die kohlensäurefreie Luft wird einer Bombe entnommen (siehe Fig. 2). Sie wird mit konzentrierter Kalilauge gewaschen (W), mit $CaCl_2$ getrocknet (U_1), über Natronasbest vollständig von CO_2 befreit (U_2) und nochmals über $CaCl_2$ geleitet, das hauptsächlich die Aufgabe hat, den Natronasbest vor Feuchtigkeit zu schützen, um schliesslich durch ein dichtes Wattefilter geführt zu werden (U_3), das alle Staubspuren zurückhält. Um eine stets gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit zu erzielen, ist ein Ueberdruckgefäss V eingeschaltet. Der Ueberdruck wird in den Grenzen zwischen 10 und 12 cm Wassersäule gehalten.

Zur Kontrolle der Absorption der Kohlensäure wurde periodisch die gereinigte Luft eine Viertelstunde lang durch Bariumhydroxydlösung geleitet. In keinem einzigen Falle war auch nur die geringste Trübung festzustellen.

Die Messung des pH erfordert infolge des Austreibens des CO_2 immer eine bestimmte Zeit. In der Regel wurde so vorgegangen,

Durchleiten von Luft Minuten	Essigsäure o,1 normal pH	Dest. Wasser CO_2- gesätt. pH
o	2,79	3,52
2	2,79	4,19
4	2,79	5,26
6	2,79	6,o2
8	2,79	6,6o
1o	2,79	6,6o
	CO_2 stört nicht	CO_2 stört stark

Tab. 2. Zeitlicher Verlauf einer pH-Messung.

dass nach dem Einfüllen der Lösung ins Messelektrodengefäss und dann immer nach je zwei Minuten Durchleiten von Luft gemessen wurde. Je nach dem Kohlensäuregehalt der Lösung und ihrem wirklichen pH schwankt der Zeitaufwand für eine Messung zwischen einigen Sekunden bei stark sauren, schwachkohlensäurehaltigen Lösungen und etwa 1o Minuten bei stark kohlensäurehaltigem Wasser. (Siehe Tab. 2).

Es könnte die Ansicht vertreten werden, dass beim Durchleiten von Luft durch die Lösungen verdünnter Säuren, die wie z. B. Essigsäure, flüchtig sind, ebenfalls ein Austreiben dieser Säure und nicht nur der Kohlensäure stattfinden könne. Es hat sich jedoch gezeigt, dass selbst stundenlanges Durchleiten von Luft durch Essigsäure der Konzentrationen $1o^{-1}$ n bis $1o^{-7}$ n keine Veränderung des pH-Wertes zur Folge hat.

Eine andere Frage ist, ob durch die Bestrahlung CO_2-haltiger Lösungen nicht eine störende Strahlenreaktion auftreten könnte (2o).

4. Aufnahme der Eichkurve mit Essigsäure.

Nachdem die Grunglagen der Messmethodik geschaffen waren, konnte zur praktischen Auswertung geschritten werden. Um den Bestrahlungseffekt genau ermitteln zu können, wurden die pH-Werte einer Konzentrationsreihe verdünnter Essigsäure aufgenommen, sowie ihre Abhängigkeit von der Anwesenheit von Aethylazetat untersucht.

Aus Essigsäure "pro analysi" und frisch destilliertem Wasser wurde eine genau n/1o-Lösung hergestellt. Die Kontrolle des Titers wurde durch potentiometrische Titration gemacht.

Von dieser Stammlösung ausgehend wurde eine Verdünnungsreihe angelegt bis zu der Konzentration von $1o^{-7}$ n. Die pH der einzelnen Lösungen wurden sofort nach ihrer Herstellung gemessen. (Siehe Tab. 3 und Fig. 3).

Konz. Essigsäure	pH
$1o^{-1}$ n	2,79
$1o^{-2}$ n	3,5o
$1o^{-3}$ n	4,22
$1o^{-4}$ n	4,84
$1o^{-5}$ n	5,46
$1o^{-6}$ n	6,o4
$1o^{-7}$ n	6,39

Tab. 3. pH-Werte verdünnter Essigsäure.

Es scheint mir bemerkenswert, darauf hinzuweisen, dass die von mir gemessenen und die aus der Dissoziationskonstanten der Essigsäure berechneten Werte nicht miteinander übereinstimmen. In Tab. 4 sind die gemessenen Werte den berechneten gegenübergestellt. Dissoziationskonstante der Essigsäure: $1,8o \cdot 1o^{-5}$.

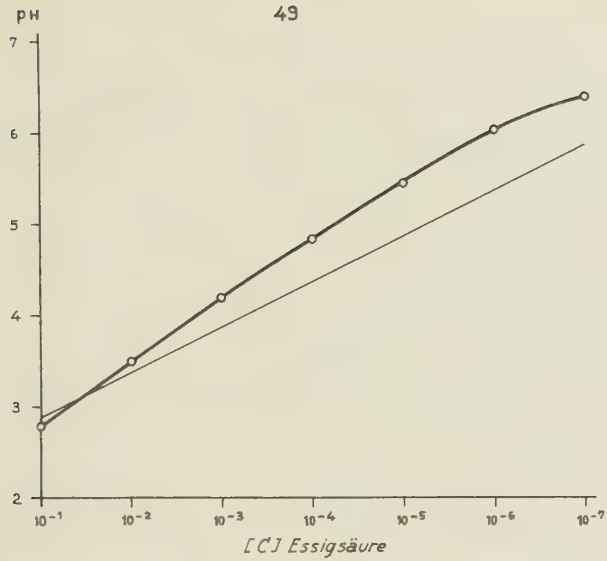

FIG.3 EICHKURVE ESSIGSÄURE

Zu verschiedener Zeit hergestellte Konzentrationsreihen gaben immer die gleichen Werte, die bei den Lösungen bis zur Konzentration 10^{-5} n monatelang unverändert bestehen blieben.

Konz. n	pH-Werte berechnet	gemessen
1,0	2,37	-
0,1	2,87	2,79
0,01	3,37	3,50
0,001	3,87	4,22

Tab. 4. Vergleich gemessener und berechneter pH-Werte.

Die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten pH-Werten können, die strenge Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt, auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einmal ist eine Pufferung an der Oberfläche der Glaselektrode möglich,

da diese aus einem alkalireichen Glas besteht. Dieser Effekt würde besonders bei hoch verdünnten Lösungen zu einer Verschiebung des pH nach der alkalischen Seite führen. Zweitens sind die pH-Werte schwach dissoziierter verdünnter Säuren (und Basen) von der Anwesenheit mitgelöster Neutralsalze abhängig. Die wahren, nach dem Massenwirkungsgesetz berechenbaren pH-Werte wären demnach nur in Gegenwart von Neutralsalz feststellbar. Die von mir gemessenen Werte können jedoch ohne weiteres zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, da die Eichkurve und die unbekannten Lösungen unter genau gleichen Bedingungen gemessen werden.

Bei kleinsten Konzentrationen spielt ausserdem die Eigendissoziation des Wassers eine grosse Rolle. Die H-Ionenkonzentration des reinen Wassers ist 10^{-7} n. Bei einer Verdünnungsreihe muss die pH-Konzentrationkurve in der Nähe dieses Wertes notwendigerweise flacher werden, was tatsächlich der Fall ist. Auch bei der verdünntesten Säure kann das pH auf keinen Fall über dasjenige des Wassers ansteigen.

Die Beeinflussung der pH-Werte verdünnter Essigsäure durch Aethylazetat ist gering. Sie wurde ermittelt durch Zugabe von 8 g Ester auf 100 ccm verdünnte Säure. Die nach Berücksichtigung der eingetretenen Verdünnung korrigierten Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Konz. n	pH Essigsäure rein	pH Essigsäure mit Ester
10^{-2}	3,5o	3,53
10^{-3}	4,22	4,24
10^{-4}	4,84	4,85
10^{-5}	5,46	5,48

Tab. 5. Einfluss von Aethylazetat auf das pH von verdünnter Essigsäure.

D i e L e i s t u n g s f ä h i g k e i t der pH-Messung als quantitative Methode hat ganz bestimmte Grenzen, die durch die Messfehler und die Fehler bei der Auswertung gezogen werden. Die Messfehler ihrerseits sind durch verschiedene Ursachen bedingt. Einesteils liegen sie in der Empfindlichkeit des Potentiometers und der Spannungskonstanz seines Betriebsstromes. Durch die Parallelschaltung eines Akkumulators mit einem Stabilisator werden die Spannungsschwankungen fast vollständig unterdrückt. Bei guter Pflege des Akkumulators sind Störungen von dieser Seite nicht zu erwarten. Die Empfindlichkeit des Galvanometers kann infolge der Röhrenverstärkung der zu messenden Potentiale als gross genug angesehen werden.

Anderseits sind die elektrostatischen Erscheinungen am Elektrodensystem von grossem Einfluss, besonders bei Messungen hochverdünnter elektrolytarmer Lösungen. Eine einwandfreie Erdleitung und ein möglichst allseitig umschliessender Faradaykäfig schützen vor Einflüssen dieser Art. Ohne diese Einrichtungen werden reproduzierbare Messungen an Essigsäurelösungen kleinerer Konzentration als 10^{-5} n vollständig unmöglich. Unter Beobachtung aller Vorsichtsmassnahmen gelingt es, bei der gleichen Lösung und bei verschiedenen Lösungen gleicher Konzentration den absolut gleichen pH-Wert immer wieder zu messen. Eine weitere voraussetzung hierfür ist das Fernhalten der Kohlensäure. Die Methode des Austreibens der Kohlensäure im Messgefäss selbst hat sich sehr bewährt.

Die Auswertung der pH-Messungen geschieht mittelst der Eichkurven auf graphischem Weg. Bei grossen Wasserstoffionenkonzentrationen entspricht eine kleine Aenderung des pH einer verhältnismässig grossen Aenderung der absoluten Menge der H-Ionen. Die Methode wird also ungenau, umsomehr, als der pH-Wert höchstens auf zwei Stellen nach dem Komma genau bekannt ist. Ebenso wird die Aus-

wertung ungenau, wenn es sich um sehr kleine Wasserstoffionenkonzentrationen handelt. Bei einer Konzentration von 10^{-6} n wird die Konzentrations-pH-Kurve infolge der Eigendissoziation des Wassers flach. Die grafische Auswertung gestattet bei kleinern Konzentrationen nur noch die Schätzung in der Grössenordnung der Zehnerpotenzen. Ausserdem führen kleinste Spuren von Verunreinigungen zu Veränderungen der pH-Werte, so dass hier die Fehlerbreite ziemlich gross wird.

Unter Berücksichtigung aller Einwände kann gesagt werden, dass die Methode der quantitativen Bestimmung Wasserstoffionen abspaltender Stoffe durch pH-Messung bei ungepufferten Lösungen zwischen pH 2 und 6 am genauesten ist. Sie ist besonders da am Platz, wo die Lösung ihre ursprüngliche Zusammensetzung bewahren muss, oder wo sich infolge ihrer Beschaffenheit keine andere H-Ionen-spezifische Methode Anwenden lässt.

5. Die autokatalytische Verseifung wässeriger Lösungen von Aethylazetat.

Sowohl Wasserstoff- wie Hydroxylionen wirken katalytisch bei der Esterverseifung. Da ja das reine Wasser diese beiden Ionenarten enthält, ist ohne weiteres zu erwarten, dass die Verseifung eines Esters in wässeriger Lösung mit sich immer steigernder Geschwindigkeit abläuft, da durch die Verseifung immer mehr H-Ionen gebildet werden. Diese Reaktion läuft sozusagen als "Dunkelreaktion" neben der gleichsinnigen ab, die durch die Erhöhung der Zahl der aktiven Teilchen im Wasser bei Bestrahlung hervorgerufen werden sollte. Zur quantitativen Erfassung der Strahlenreaktion war es also notwendig, die Dunkelreaktion genau kennen zu lernen.

Zu diesem Zweck wurden 80 g Aethylazetat in einem Liter frisch destilliertem und kohlensäurefrei gemachtem Wasser gelöst und

im Thermostaten bei 2o,oo° der autokatalytischen Verseifung überlassen. Alle 24 Stunden wurde eine Probe entnommen, um eine pH-Bestimmung zu machen. (siehe Tab. 6 und Fig. 4 und 5).

Tage	pH	$c_{Essigs.} \cdot 1o^{-3}$
0	6,41	o,o
1	4,88	o,o86
2	4,48	o,38
3	4,22	1,o
4	4,o6	1,7
5	3,99	2,o5
7	3,83	3,5
9	3,68	5,2
11	3,55	8,55
13	3,42	13,o

Tab. 6. Autokatalytische Verseifung von Aethylazetat.

Die autokatalytische Esterverseifung verläuft infolge des Ueberschusses an Wasser praktisch als monomolekulare Reaktion. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich daher nach der Formel

$$k = \frac{\text{Log } c_2 - \text{Log } c_1}{o,4343.(t_2 - t_1)}$$

anhand der Bildung der Essigsäure berechnen. Das Mittel für die ersten drei Tage beträgt

$$k_1 = 1,4 \cdot 1o^{-5}.$$

Vom fünften Tag an ist die Konstante rund 2o mal kleiner:

$$k_2 = 2,6 \cdot 1o^{-6}.$$

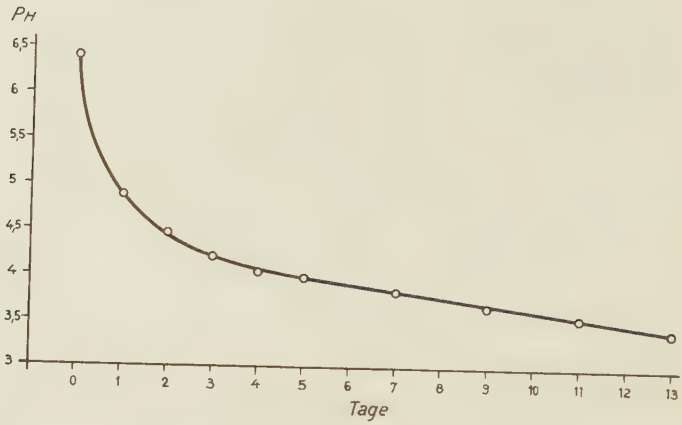

FIG. 4

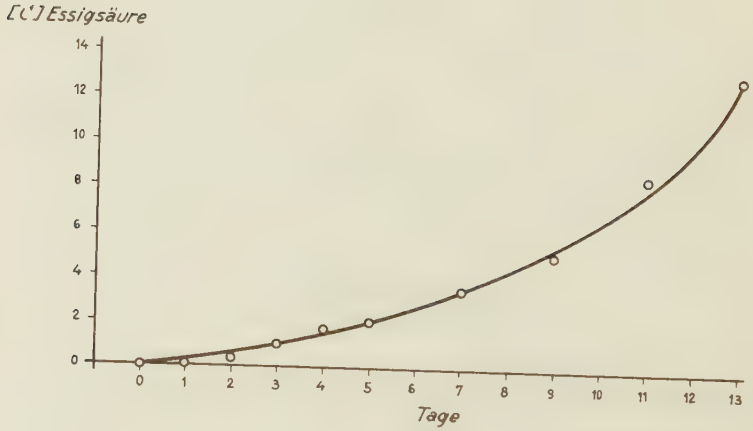

FIG. 5

FIG. 4 u. 5 VERSEIFUNG VON ÄTHYLAZETAT

b. Röntgenapparatur und Bestrahlungseinrichtung.

Für die Bestrahlungen stand mir eine "Philips" Kontakt-Therapie-Apparatur zur Verfügung. Das Gerät liefert infolge der speziellen Konstruktion der Röhre eine grosse Intensität, dadurch bleiben auch bei der Verabfolgung grosser Dosen die Bestrahlungszeiten klein. Alle Bestrahlungen wurden unter den gleichen Bedingungen ausgeführt.

Betriebsdaten: Röhrenspannung 5o kV
Röhrenstrom 2 mA
Filter keines
Intensität 69oo r an der Oberfläche d. Röhre.

Dieser r-Wert wurde nach dem Quadratgesetz

$$I_o : I = r^2 : r_o^2$$

aus einer Messung in 4 cm Fokusdistanz auf die Oberfläche der Röhrenhülle in 2 cm Fokusdistanz extrapoliert. Die Messung erfolgte mit einem Spezialdosimeter der Firma Metalix A. G. Zürich, das von der Prüfstelle der Technischen Reichsanstalt Berlin geeicht ist, und ergab für 4 cm Fokusdistanz den Wert von 175o r/min.

Die mittlere Wellenlänge liegt bei o,475 Å, der Schwächungskoeffizient μ beträgt hierfür o,45.

$$I = I_o . e^{-\mu D}$$

Die Reichweite der Sekundärelektronen in Luft beträgt o,5 - 1,5 cm.

Die Röntgenröhre befindet sich in einem metallenen geerdeten Schutzrohr; die Strahlung tritt durch eine Philitkappe unter einem Winkel von 1o5° nach aussen. Eine gute Luftkühlung verhindert eine zu starke Erwärmung, so dass nicht noch für einen Wärmeschutz der bestrahlten Substanz gesorgt werden muss.

In einigen Versuchen wurde die Röntgenröhre in die zu bestrah-

lende Lösung eingetaucht. Die Röntgenröhre wurde hierbei durch eine dünne Gummihülle geschützt. Um eine Verunreinigung der bestrahlten Lösungen zu verhindern, wurde ein mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschenes Cellophanblatt umgelegt. Die Erwärmung der Lösungen betrug ungefähr $\frac{1}{2}^{\circ}$ bei einer 15 Minuten dauernden Bestrahlung. Dieses Verfahren wurde jedoch aufgegeben, da sich nicht immer reproduzierbare Verhältnisse herstellen liessen.

In den weitaus meisten Fällen wurde die Röntgenröhre nur so nahe wie möglich an den Flüssigkeitsspiegel herangebracht, ohne ihn jedoch zu berühren. Das Bestrahlungsgefäss, eine Platinschale von 6o ccm Fassungsvermögen wurde mit einer genau gemessenen Menge Flüssigkeit beschickt und in einem Untersatz aus Gips auf ein Tellerstativ gestellt. Nach Zentrierung der Röntgenröhre wurde das Tellerstativ bis zu einer an der Schutzhülle der Röntgenröhre angebrachten Marke verschoben und die Platinschale mit einer vorher über die Röntgenröhre geschobenen, mit einer Bohrung versehenen Glasplatte gedeckt. (Siehe Fig. 6).

Je nach der Menge Lösung im Bestrahlungsgefäss ist die mittlere Dosis mehr oder weniger gross. Bei ihrer Berechnung muss die Absorption der Strahlung mit berücksichtigt werden. Die hierbei auftretenden Integrale sind nicht lösbar. Die Dosis kann jedoch aus Tabellen ermittelt werden. Sie beträgt bei einer Intensität von 69oo r/min an der Oberfläche der Röhrenhülle, wenn diese einen Abstand von o,5 mm von der Flüssigkeitsoberfläche hat und die Flüssigkeitsschicht eine Kuglekalotte darstellt bei einem Volumen von

5 ccm : 437o r/min

25 ccm : 29oo r/min

5o ccm : 12oo r/min.

Diese Zahlen dienen als Grundlage für die Berechnungen.

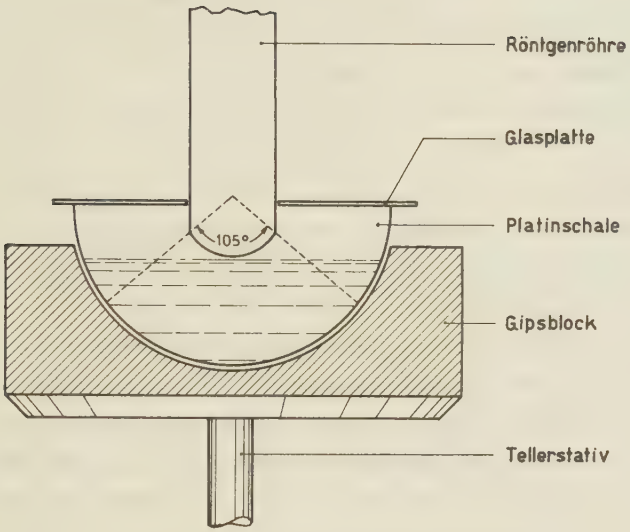

FIG.6 BESTRAHLUNGSEINRICHTUNG

c. Bestrahlungsversuche.

Die zu den Bestrahlungen verwendeten Lösungen wurden immer unmittelbar vor dem Bestrahlungsversuch durch Zugabe von 10 g Aethylazetat zu 2oo ccm Leitfähigkeitswasser hergestellt. Genau 5o ccm dieser Lösung wurde in die Platinschale gegeben und bestrahlt. Weitere 5o ccm wurden nach Beendigung der Bestrahlung als Kontrolle eine der Bestrahlungsdauer entsprechende Zeit ebenfalls in der Platinschale aufbewahrt, während der Rest der Lösung als zweite Kontrolle in der Flasche belassen wurde. Die Bestrahlungen dauerten jeweils 15 Minuten, die applizierte Gesamtdosis betrug 18ooo r.
In allen Fällen wurde als Folge der Bestrahlung ein Absinken des pH beobachtet. Die Bestrahlungsergebnisse sind in Tab. 7 angeführt.

Bestrahlung	1	2	3	4	5
Kontrolle in der Flasche	4,5o	4,17	6,6o	4,85	4,96
Kontrolle im Bestrahlungsgefäss	--	4,25	6,56	4,97	4,96
Bestrahlte Lösung	4,o2	3,52	5,25	4,68	4,68
Bestrahlungseffekt	o,48	o,73	1,31	o,29	o,28

Tab. 7. pH-Werte bestrahlter und unbestrahlter Esterlösungen.

Der Bestrahlungseffekt ist trotz gleicher Bestrahlungszeit bei den einzelnen Lösungen nicht gleich gross. Die Vermutung lag nahe, diese Verschiedenheit auf das ungleiche Anfangs-pH zurückzuführen. Zur Abklärung dieser Frage wurde ein Liter wässerige Aethylazetatlösung im Thermostaten bei 2o° der autokatalytischen Verseifung überlassen und jeden Tag eine Probe davon bestrahlt. Das Verhalten der einzelnen Tagesproben ist in Tab. 8 zusammengestellt.

Bestrahlung	1. Tag	2. Tag	3. Tag
Kontrolle in der Flasche	5,17	4,43	4,2o
Kontrolle im Bestrahl.gef.	5,2o	4,43	4,2o
Bestrahlte Lösung	4,98	4,43	4,2o
Bestrahlungseffekt	o,28	o	o

Tab. 8. Strahlenwirkung an verschiedenen Tagen bei einer teilweise hydrolysierten Esterlösung.

Das überraschende bei diesem Versuch ist, dass eine Lösung, die eine Strahlenreaktion gegeben hat, an den folgenden Tagen keine Spur mehr davon zeigt, obschon andere Lösungen mit ähnlichem Anfangs-pH immer einen Bestrahlungseffekt erkennen liessen.

Die Verschiedenheit des Anfangs-pH einer Aethylazetatlösung ist demnach für das Eintreten und die Grösse des röntgenchemischen Effekts bedeutungslos. Hingegen kann die Frage aufgeworfen werden, ob nicht der Gehalt der Lösungen an Kohlensäure für die festgestellten pH-Erniedrigungen verantwortlich sei.

Es wurde daher eine Reihe von Lösungen bestrahlt, bei denen das zu ihrer Herstellung dienende Wasser durch einen kräftigen kohlesäurefreien Luftstrom während 4 Stunden von der gelösten Kohlensäure befreit wurde. In einen Teil dieses Wassers wurde nachträglich wieder Kohlendioxyd eingeleitet. Mit diesem Kohlensäurefreien und kohlensäurehaltigen Wasser wurden die Aethylazetatlösungen in der üblichen Weise angesetzt. Die Bestrahlungen dauerten wieder 15 Minuten. Zu jeder bestrahlten Probe wurden die Kontrollen im Bestrahlungsgefäss und in der Flasche gemessen.

Acht Bestrahlungen an kohlensäurefreien Lösungen mit einem pH zwischen 4,15 und 5,85 gaben keinen Bestrahlungseffekt.

Sechs Lösungen, die mit wieder kohlensäurehaltig gemachtem Wasser bereitet waren, gaben ebenfalls nicht die geringste Andeutung einer Strahlenwirkung.

Diese Versuche zeigen eindeutig, dass die in Tab. 7 angeführten Bestrahlungsergebnisse nicht auf die Kohlensäure zurückgeführt werden können. Es kann noch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass durch die Luft irgendein reaktionshemmendes Agens ins Wasser gebracht worden wäre, obschon diese Annahme sehr unwahrscheinlich ist.

Um dies zu prüfen, wurden drei Bestrahlungen mit Lösungen aus frisch destilliertem Wasser gemacht. Das Wasser wurde vom elektrischen Destillierapparat direkt in einem Quarzkolben aufgefangen, ebenso wurden die bestrahlten und die Kontrollösungen in Quarzgefässen aufbewahrt.

Bei pH-Werten der Lösungen von 5,54; 5,83 und 6,7o war in keinem Falle eine Strahlenwirkung festzustellen.

Der negative Ausfall der Bestrahlungsversuche mit Aethylazetatlösungen, die mit belüftetem und mit frisch destilliertem Wasser bereitet wurden, machen die Annahme wahrscheinlich, dass das für die ersten Versuche verwendete Wasser den hohen Ansprüchen an die Reinheit nicht genügt hat. Bei den Verunreinigungen kann es sich um Spuren flüchtiger halogenhaltiger Substanzen handeln, die aus der Laboratoriumsluft ins Wasser gelangt sind und die durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen unter Bildung saurer Produkte zersetzt worden sind. Die Menge dieser Stoffe ist so gering, dass sie mit analytischen Methoden weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden können. Dank ihrer Empfindlichkeit für Röntgenstrahlen und der Genauigkeit der pH-Messungen konnten sie anfänglich einen Röntgeneffekt am Aethylazetat in wässeriger Lösung vortäuschen.

Röntgenstrahlen wirken auf eine nahezu gesättigte wässerige Aethylazetatlösung nicht im Sinn einer Beschleunigung der Verseifung. Die Arbeitshypothese hat sich also für das vorliegende Beispiel nicht als zutreffend erwiesen. Ob andere Veränderungen stattfinden und welcher Art diese sein könnten, entzieht sich unserer Kenntnis. Gasförmige Zersetzungsprodukte, wie sie Fricke (51; 53) bei Bestrahlung organischer Substanzen beobachtet hat, konnten in keinem Fall festgestellt werden.

Im Anschluss an die Versuche mit wässerigen Aethylazetatlösungen wurden noch Bestrahlungen an reinem Aethylazetat durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden 5o ccm Aethylazetat 15 Minuten bestrahlt und nach der Bestrahlung in 6oo ccm kohlensäurefreiem Wasser gelöst. 5o ccm Ester wurden als Kontrolle 15 Minuten im Bestrahlungsgefäss ohne Bestrahlung belassen und ebenfalls

in 600 ccm Wasser gelöst. Als zweite Kontrolle wurden 5o ccm Ester direkt aus der Vorratsflasche in der gleichen Menge Wasser gelöst.

Die pH-Werte der Lösungen aus bestrahlter Substanz und der Kontrolllösungen lagen sehr nahe beeinander und noch in der Nähe des Neutralpunktes (5,95 - 6,08).

Die Empfindlichkeit der Esterlösungen ist in diesem pH-Gebiet sehr gross. Da die Lösungen aus bestrahlter und unbestrahlter Substanz einzeln und in verschiedenen Flaschen bereitet wurden, ist die kleine Verschiedenheit der pH-Werte verständlich. Die pH-Unterschiede wären demnach die Folge unvermeidlicher Versuchsfehler. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dass Röntgenstrahlen auf absolutes Aethylazetat nicht im Sinne der Bildung von freier Essigsäure einwirken.

B. Aethylenbromid.

Für die Untersuchungen am Aethylenbromid konnten die gleiche Bestrahlungseinrichtung und dieselbe Apparatur zur pH-Messung verwendet werden wie bei den Versuchen mit Aethylazetat.

a. Die Eichkurve mit Bromwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure pro analysi wurde zur Entfernung des freien Broms mit rotem Phosphor destilliert und mit frisch destilliertem Wasser zu einer genau 0,1 n Lösung verdünnt. Durch potentiometrische Titration mit Natronlauge und mit Silbernitrat wurde übereinstimmend ein Faktor von 1,0000 festgestellt.

Aus dieser Ausgangskonzentration wurde durch Verdünnung eine Konzentrationskette bis zum Gehalt von 10^{-8} n hergestellt. Jede Konzentration wurde sofort nach der Herstellung gemessen. Die Werte, die in Tab. 9 eingetragen sind, lieferten die Eichkurve (vergl. Fig. 7) zur quantitativen Bestimmung des Bromwasserstoffs in den bestrahlten Aethylenbromidlösungen.

Auch hier zeigt sich wieder das charakteristische Abbiegen der Kurve bei einer Konzentration von 10^{-7} n; die Eigendissoziation des Wassers macht sich also auch bei starken Säuren in der gleichen Weise bemerkbar wie bei schwachen.

c_{HBr} n	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
pH	1,10	2,06	3,02	4,00	4,98	5,95	6,23	6,30

Tab. 9. pH-Werte verdünnter Bromwasserstoffsäure.

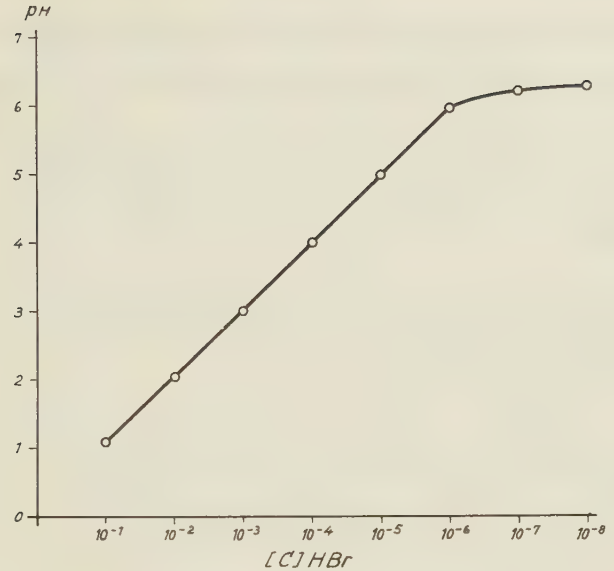

FIG. 7 EICHKURVE VON HBr

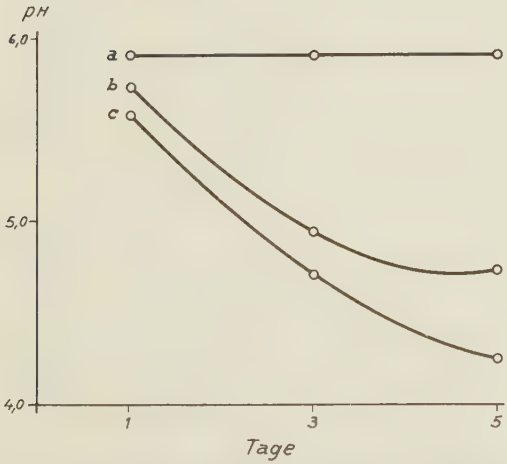

FIG. 8 HYDROLYSE VON $C_2H_4Br_2$ DURCH H_2O_2

b. Das Verhalten der wässerigen Lösung von Aethylenbromid.

Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Aethylenbromid wurde einige Male mit verdünnter Lauge geschüttelt, mit Kalziumchlorid scharfgetrocknet und drei Mal der fraktionierten Destillation unterworfen. Die verwendete Fraktion destillierte innerhalb $0{,}1^{\circ}$ über.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 18° 4,0 g im Liter. Dieser Wert wurde aus den Zahlenangaben von Landolt-Börnstein interpoliert.

3 ccm Aethylenbromid wurden mit einem Liter frisch destilliertem Wasser geschüttelt, bis eine feine Emulsion entstanden war. Nach dem Absetzen wurde durch ein nasses ausgewaschenes Faltenfilter filtriert. Das pH einer solchen Lösung beträgt 5,8 bis 6,6; je nach der Qualität des Wassers. Das pH wurde 14 Tage lang kontrolliert, der Wert blieb immer gleich. Auch mit Silbernitrat liess sich nicht die geringste, an einer Trübung oder Opaleszenz erkennbare Hydrolyse nachweisen. Im Gegensatz zu den Aethylazetatlösungen findet also eine viel langsamere Verseifung statt, auch bewirken Wasserstoffionen keine katalytische Hydrolyse. Eine mit 10^{-4} n Bromwasserstoffsäure angesetzte Aethylenbromidlösung zeigte nach einigen Tagen immer noch das pH der verwendeten Säure unverändert.

Ehe mit den Bestrahlungsversuchen an wässerigen Aethylenbromidlösungen begonnen werden konnte, musste noch folgende Frage abgeklärt werden. Von Risse (28; 29) ist die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Bestrahlung von lufthaltigem Wasser festgestellt worden. Anderseits werden halogenhaltige organische Verbindungen bei höherer Temperatur von H_2O_2 angegriffen. Dieses Verhalten wird nach Mandel und Neuberg (76) sogar zur quantitativen Halogenbestimmung benützt. Es wäre demnach wohl denkbar, dass die zu erwartende Strahlenwirkung auf der Bildung von

Wasserstoffperoxyd beruhe, und dass erst dieses durch eine rein chemische Folgereaktion die Spaltung der Halogenverbindung zur Folge hätte.

Zur Abklärung der Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Wasserstoffperoxyd wurden die folgenden Versuche ausgeführt: Eine in der oben genannten Weise hegestellte wässerige Aethylenbromidlösung wurde in drei Teile geteilt.

T e i l a wurde als Kontrolllösung ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd verwendet. 1o ccm der Lösung werden nach Zusatz von 1 ccm 1o % Schwefelsäure durch einen Tropfen n/1o Kaliumpermanganat bleibend rosa gefärbt.

T e i l b wurde mit einigen ccm einer Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die Bestimmung des Peroxydgehaltes erfolgte bei einer kleinen Probe durch Titration in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat. Die Konzentration des H_2O_2 war o,1331 molar.

T e i l c wurde mit ungefähr der dreifachen Menge Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Titration einer Probe mit Permanganat ergab einen Gehalt an Peroxyd von o,35o9 molar.

Diese drei Lösungen wurden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die Veränderung des pH und des Gehaltes an Wasserstoffperoxyd verfolgt. Nach 5 Tagen war die Konzentration des Peroxydes noch vollständig gleich geblieben, die pH-Werte waren jedoch ganz beträchtlich verändert, wie aus Tab. 1o hervorgeht.

	Teil a	Teil b	Teil c
1. Tag	5,94	5,73	5,58
3. Tag	5,94	4,94	4,71
5. Tag	5,93	4,74	4,25

Tab. 1o. Hydrolyse von Aethylenbromid durch H_2O_2.

Das Wasserstoffperoxyd hat eventuell den Charakter eines Katalysators. Man kann sich jedoch auch fragen, ob das Wasserstoff-

peroxyd bei der Reaktion nicht verbraucht wird. Die entstandenen Bromwasserstoffmengen sind ausserordentlich gering, die ihnen äquivalenten Peroxydmengen bedingen einen so kleinen Konzentrationsunterschied, dass er durch Titration mit n/1o Permanganat nicht erfassbar ist. Der Verlauf der Hydrolyse ist von der Peroxydkonzentration abhängig. (Vergl. Fig. 8). Die Bildung von H_2O_2 durch Röntgenstrahlen könnte also im System Wasser-Aethylenbromid zur Bildung von Bromwasserstoff Anlass geben. Im folgenden Abschnitt wird jedoch gezeigt, dass dieser Mechanismus für die Strahlenwirkung keine Bedeutung hat, da die Bildung von Bromwasserstoff durch Bestrahlung die Wirkung des Wasserstoffperoxyds vielhundertfach übertrifft.

c. Bestrahlungsversuche.

1. Aethylenbromid in wässeriger Lösung.

Eine Lösung von Aethylenbromid in frisch destilliertem Wasser, die wie oben angegeben dargestellt wurde, wurde in mehrere Teile geteilt. Ein Teil wurde als Kontrolle in der Flasche behalten, ein zweiter als weitere Kontrolle 15 Minuten ohne Bestrahlung im Bestrahlungsgefäss belassen und die andern Teile wurden verschieden lang exponiert. Die Kontrollen zeigten in allen Fällen übereinstimmend die unveränderten pH-Werte, während das pH der bestrahlten Proben erkennen liess, dass eine Bromwasserstoffbildung erfolgt, die ungefähr proportional der eingestrahlten Dosis zunimmt. Bei lange bestrahlten Lösungen lässt sich der Bromwasserstoff mit Silbernitrat ohne weiteres nachweisen. Tab. 11 gibt die gefundenen Zahlen an, die in Fig. 9 und 1o graphisch dargestellt sind.

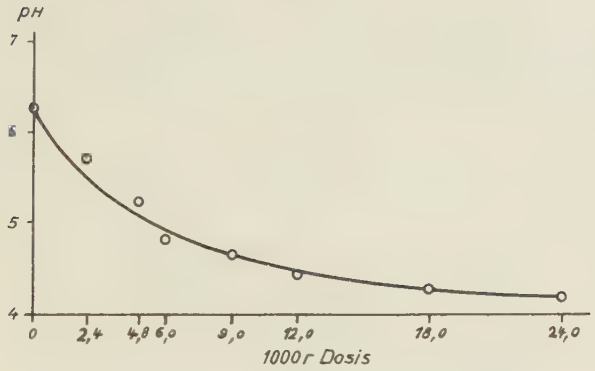

FIG. 9

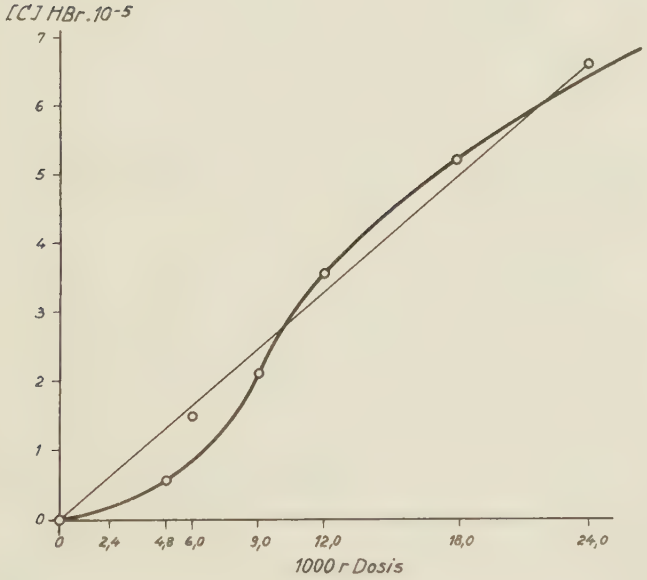

FIG. 10

FIG. 9 u. 10 HYDROLYSE VON $C_2H_4Br_2$ DURCH RÖNTGENSTRAHLEN

Zeit min.	Dosis r	pH	c_{HBr}/l $.10^{-5}$
o	o	6,6o	o
2	24oo	5,7o	o,18
4	48oo	5,22	o,57
5	6ooo	4,83	1,5o
7,5	9ooo	4,66	2,1o
1o	12ooo	4,44	3,55
15	18ooo	4,28	5,2o
2o	24ooo	4,18	6,6o

Tab. 12. Bestrahlte wässerige Aethylenbromidlösungen.

Die wässerigen Lösungen von Aethylenbromid erfahren durch die Bestrahlung mit Röntgenquanten eine Verschiebung des pH, die durch die Bildung von Bromwasserstoff verursacht wird. Was aus dem organischen Rest des Moleküls nach Abspaltung von Brom, eventuell von Bromwasserstoff wird, kann nicht gesagt werden. Die entstehenden Substanzmengen sind ausserordentlich gering und bilden sehrwahrscheinlich Gemische, so dass die Analyse kaum durchführbar wäre. Günther, Horst und Cronheim (74) stellten nach Bestrahlung von Chloroform ausser der Chlorwasserstoffbildung noch die Entstehung eines campherähnlich riechenden Stoffes fest, der vermutlich Haxachloräthan in Mischung mit andern Substanzen war. Aus Aethylenbromid könnten die verschiedensten Stoffe entstehen; in wässeriger Lösung ist die Bildung von Glykol oder von Bromhydrin nicht unwahrscheinlich.
In einer wässerigen Lösung von 4 g Aethylenbromid pro Liter ist die Konzentration o,o213 molar für Aethylenbromid und o,o42b normal für die C-Br-Bindung. Bei einer 2o Minuten dauernden Bestrahlung werden $o,b.10^{-5}$ Mol HBr pro Liter gebildet. Der Bruchteil umgesetzter C-Br-Bindungen beträgt daher

$$\frac{c_{HBr}}{c_{C\text{-}Br\text{-}Bindungen}} = 6{,}6.10^{-5}/0{,}0426 = 1/645 = 0{,}155\ \%.$$

Die Ionenausbeute M/N für die Spaltung der C-Br-Bindung kann aus Zahl der gelösten Bindungen/Zahl der Ionen berechnet werden.

Die Zahl der gelösten Bindungen ist gleich der Zahl der gebildeten HBr-Moleküle.

$$M = c_{HBr} \cdot \frac{\text{Bestrahlte Menge}}{1000\ ccm} \cdot N_L = 6{,}6.10^{-5}.0{,}05.6{,}024.10^{23}$$

$$\underline{M = 1{,}988 \cdot 10^{18}}$$

Die Dosis 1 r liefert in 1 ccm Luft unter Normalbedingungen $2{,}08.10^{9}$ Ionen. Um die Raumdosis in einem Körper anderer Dichte und Ausmasse zu erhalten, muss die Dosis in r mit dem Volumen des Körpers und mit dem Faktor Dichte des Körpers/ Dichte der Luft multipliziert werden. Unter der Annahme, dass die wässerige Aethylenbromidlösung durch Röntgenstrahlen in gleicher Weise wie Luft ionisiert wird, ergibt sich die Gesamtzahl der Ionen

$$N = r \cdot V \cdot d_K/d_L \cdot 2{,}08.10^{9} = 24000.50.773{,}5.2{,}08.10^{9}$$

$$\underline{N = 1{,}93 \cdot 10^{18}}$$

Die Ionenausbeute wird demnach

$$\frac{M}{N} = \frac{1{,}988 \cdot 10^{18}}{1{,}93 \cdot 10^{18}} = 1{,}02$$

Man kann also mit Sicherheit annehmen, dass jedes Ion die Spaltung einer C-Br-Bindung verursacht.

Diese Annahme wird durch energetische Betrachtungen gestützt.

Die Ionisationsarbeit für die Erzeugung eines Ions in Luft

beträgt ca. 32,5 eV. Da 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-12}$ erg ist und 1 r $2,08 \cdot 10^{9}$ Ionen erzeugt, ist 1 r einer Arbeit von o,1o8 erg äquivalent. Im vorliegenden Bestrahlungsversuch beträgt die Raumdosis $9,281 \cdot 10^{8}$ r = $1,0023 \cdot 10^{8}$ erg. Diese Arbeit von ziemlich genau 1o Joule entspricht einer Wärmemenge von 2,4 cal, die zur Spaltung von $1,988 \cdot 10^{18}$ C-Br-Bindungen aufgewendet wurde. Umgerechnet auf ein Mol ergibt sich

$$2,4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / 1,988 \cdot 10^{18} = 57,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert steht in guter Uebereinstimmung mit der Bindungsenergie der C-Br-Bindung von 54,o kcal/Mol.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Abhängigkeit der Bromwasserstoffbildung von der Dosis nicht streng linear ist. Die Abweichung des Wertes nach einer 2 Minuten dauernden Bestrahlung von einer durch den Nullpunkt zu den höhern Werten gezogenen Geraden beträgt 36o %, der Wert nach 4 Minuten zeigt eine solche von 235 %. Diese Abweichungen sind nicht auf Messfehler zurückzuführen, sondern darauf, dass die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen nicht direkt proportional der Dosis, sondern nach einer komplizierteren Funktion verläuft, deren graphische Darstellung ein Sigmoid ist. Ein ähnliches Verhalten ist von Günther, Horst und Cronheim (74; 75) bei der Bestrahlung von Chloroform festgestellt worden.

Die Hydrolysenversuche mit wasserstoffperoxydhaltigen Aethylenbromidlösungen haben gezeigt, dass die Strahlenwirkung unmöglich auf intermediär gebildetes Wasserstoffperoxyd zurückzuführen ist. Eine so massive Wasserstoffperoxydkonzentration wie o,35 molar führt in 5 Tagen zu einer ungefähr gleichen HBr-Konzentration, wie eine Bestrahlung von 15 Minuten.

2. Systeme mit Aethylenbromid ohne Wasser.

Günther, Horst und Cronheim (74; 75) stellten bei Bestrahlungen von Chloroform fest, dass sich bei Anwesenheit von Wasser in Chloroform der Bestrahlungseffekt vervielfacht. Auch die Mischungen von Chloroform und Ligroin zeichnen sich vor reinem Chloroform dadurch aus, dass bei Röntgenbestrahlung eine vermehrte Bildung saurer Reaktionsprodukte stattfindet.
Bachem und MacFate (8o) haben jedoch gefunden, dass die Zerstörung von Cholesterin in reinem Chloroform bedeutend grösser ist, als in Chloroform-Benzin-Gemischen. Bei einem Verhältnis von Chloroform zu Benzin = 1 : 1 und kleiner bleibt das Cholesterin vollkommen unangegriffen.
Zur Prüfung dieser Verhältnisse am Aethylenbromid wurden mehrere Bestrahlungen an Aethylenbromid-Hexan-Lösungen und an reinem Aethylenbromid ausgeführt.
Das für diese Versuche benötigte Hexan wurde aus einem technischen Produkt dargestellt. Das Präparat wurde mit konzentr. Schwefelsäure geschüttelt, bis diese mehrere Stunden farblos blieb, dann mit Natronlauge und mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid blieb das Hexan einige Stunden mit Natriummetall stehen und wurde dann über frischem Natrium dreimal der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei immer nur die Fraktion zwischen 64 und 67° gesondert aufgefangen wurde.
Mit diesem Hexan wurde eine o,4 % Lösung von Aethylenbromid hergestellt, eine der wässerigen Lösung entsprechende Konzentration. Zunächst stellt sich die Frage, ob aus einer solchen Lösung der Bromwasserstoff, der durch die Bestrahlung entstehen sollte, mit wasser quantitativ ausgeschüttelt werden kann. Entsprechende Versuche ergaben, dass dies der Fall ist.
Je 5o ccm Aethylenbromid-Hexan-Lösung und frisch destilliertes

Wasser vom pH 6,4o wurden in Jenaer Flaschen gegeben und je 3 Blasen von mit Luft verdünntem gasförmigem Bromwasserstoff durch die Flüssigkeiten geleitet. Die Flaschen wurden sofort verschlossen und geschüttelt.

Die Hexanlösung wurde in einem Scheidetrichter 4 mal mit je 5o ccm Wasser ausgeschüttelt, die Fraktionen einzeln durch ein nasses ausgewaschenes Filter gelassen und getrennt aufgefangen. Das pH der einzelnen ausgeschüttelten Fraktionen wurde gemessen und mit demjenigen der wässerigen Bromwasserstofflösung verglichen. Aus den Zahlen, die in Tab. 12 zusammengestellt sind, geht hervor, dass Bromwasserstoff durch dreimaliges Ausschütteln mit Wasser quantitativ aus dem Aethylenbromid-Hexangemisch entfernt werden kann.

	pH
Wässerige Lösung	4,14
Ausgeschüttelte Fraktion 1	4,37
2	5,78
3	6,31
4	6,34

Tab. 12. Extraktion von HBr mit Wasser aus Hexan.

5o ccm einer gleichen o,4 % Lösung von Aethylenbromid in Hexan wurden 15 Minuten lang bestrahlt (18ooo r), eine Kontrolle im Bestrahlungsgefäss gemacht und eine Kontrolle in der Flasche belassen. Alle aus diesen Losungen ausgeschüttelten wässerigen Fraktionen zeigten ein pH zwischen 6,58 und 6,61. Mit Silbernitratlösung geschüttelte Bestrahlungsproben zeigten keine Spur von Silberbromid. die Bestrahlung einer o,4 % Lösung von Aethylenbromid in Hexan hat also im Gegensatz zu der gleich konzentrierten Lösung in Wasser keine Bildung von Bromwasserstoff zur Folge.

In der gleichen Weise, wie die o,4 % Lösung in Hexan, wurde reines wasserfreies Aethylenbromid bestrahlt und die entsprechenden Blindversuche dazu gemacht. Auch in diesen Fällen liess sich weder mit Silbernitrat noch mit der pH-Bestimmung der ausgeschüttelten wässerigen Fraktionen eine Bromwasserstoffbildung als Folge der Bestrahlung feststellen.

Für das Beispiel des Aethylenbromids trifft die Arbeitshypothese zu. Die Absorptionsverhältnisse des Moleküls für Röntgenstrahlen bleiben dieselben, ob der Stoff rein oder in Mischung mit Wasser oder Hexan sich befindet. Massgebend für das Eintreten der Bromwasserstoffbildung durch Bestrahlung ist die Gegenwart von Wasser.

C. Natriumthymonukleinat.

a. Untersuchungsmethoden.

A. Wissler hat in seiner Dissertation (78) die Methoden zur Untersuchung hochmolekularer Stoffe sehr eingehend behandelt. Da für meine Arbeiten diese Methoden nur ein diagnostisches Hilfsmittel darstellen, erübrigt es sich, an dieser Stelle auf theoretische Erörterungen einzugehen.

Natriumthymonukleinat ist eine hochmolekulare Substanz, deren Molekulargewicht auf $\frac{1}{2}$ - 1 Million geschätzt wird (79). Die Moleküle sind lineare Kolloidteilchen. In verdünnten Lösungen sind die Fadenmoleküle isoliert, bei höhern Konzentrationen mag Aggregation eintreten. Da das Molekül ionisierte Gruppen enthält, zeigt sich in rein wässeriger Lösung, gleich wie bei Eiweisskörpern, ein elektroviskoser Effekt, der durch Zusatz von Neutralsalz ausgeschaltet werden kann. Die von mir verwendeten Lösungen enthielten in loo ccm 1 g Kochsalz und 52 mg lufttrockenes Natriumthymonukleinat.

Die Ausführung der Viskositätsmessungen erfolgte bei 2o,o°.

Im folgenden bedeuten:

η abs. : absolute Viskosität in Poisen. (H_2O bei 2o°: o,olol P

η spez. : spezifische Viskosität = Viskositätsanteil der gelösten Substanz $\frac{\eta_{Lösung} - \eta_{Lösungsmittel}}{\eta_{Lösungsmittel}}$

Das spezifische Gewicht der Natriumthymonukleinatlösung und der 1 % Kochsalzlösung kann mit genügender Genauigkeit gleich dem des Wassers gesetzt werden. Ebenso ist die Viskosität der Kochsalzlösung annähernd gleich der des Wassers. Die Berechnung der Viskositätswerte erfolgte auf Grund der Durchlaufzeiten der Lösungen durch das Viskosimeter, das mit der 1 % Kochsalzlösung geeicht wurde.

Die Messung der Stömungsdoppelbrechung wurde mit der von Wissler (78) beschriebenen Apparatur unter Benutzung der Küvette aus Edelstahl durchgeführt.

b. Bestrahlungsversuche.

Zur Bestrahlung der Natriumthymonukleinatlösungen wurde die gleiche Einrichtung verwendet, wie sie Fig. 6 zeigt. Auch hier wurde eine genau abgemessene Menge Lösung ins Bestrahlungsgefäss gegeben und bestrahlt; eine gleich grosse Menge wurde als Kontrolle ohne Bestrahlung eine der Bestrahlungszeit entsprechende Dauer im Bestrahlungsgefäss belassen. Als zweite Kontrolle wurde die im Eisschrank aufbewahrte Vorratslösung verwendet, die periodisch gemessen wurde.
Als orientierender Versuch wurde eine Menge von 5 ccm Natriumthymonukleinatlösung 15 Minuten, also mit 6555o r bestrahlt. Im Vergleich mit der Kontrolllösung zeigte sich ein sehr starker Abfall der Viskosität. (Siehe Tab. 13).

	η abs.	η spez.
Kontrolle	o,o161	o,5929
Bestrahlt	o,o127	o,2553

Tab. 13. Viskositätsabfall einer Na-Thymonukleinatlösung durch Bestrahlung mit 6555o r.

Um die Abhängigkeit dieses Effekts von der eingestrahlten Dosis zu prüfen, wurden je 5 ccm Lösung verschieden lang bestrahlt. Die Viskosität der Kontrolllösung war seit dem ersten Bestrahlungsversuch etwas abgesunken, blieb aber in den folgenden 15 Tagen unverändert auf der gleichen Höhe. Die Viskositätswerte dieser Versuche sind in Tab. 14 zusammengestellt. Interessant ist die Tatsache, dass der Logarithmus der spezifischen Vis-

kosität gegen die eingestrahlte Dosis aufgetragen, eine Gerade ergibt. (Siehe Fig. 11).

Bestrahlt Minuten.	Dosis r	$\eta_{abs.}$	$\eta_{spez.}$	ln $\eta_{spez.}$
o	o	o,o16o	o,5815	9,45785 - 1o
7,5	32775	o,o139	o,3744	9,o1757 - 1o
15,o	65550	o,o125	o,2369	8,55988 - 1o
21,5	93955	o,o117	o,1588	8,15988 - 1o

Tab. 14. Abhängigkeit des Bestrahlungseffekts von der Dosis.

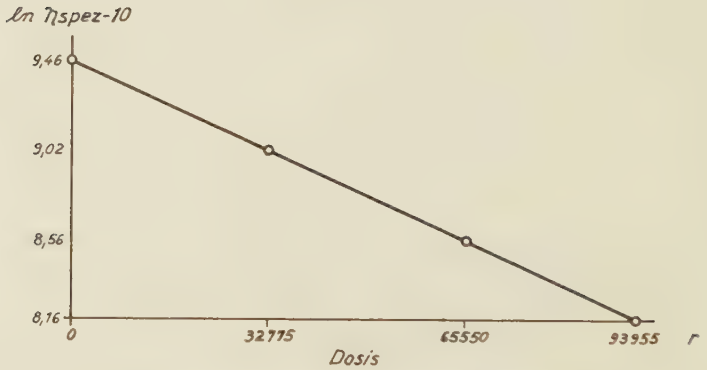

FIG. 11 VISKOSITÄTSABFALL VON Na - TYMONUKLEINAT DURCH BESTRAHLUNG

Mit einer neuen Lösung gleicher Zusammensetzung wurde eine weitere Bestrahlung gemacht, mit dem Unterschied zu den vorherigen, dass nicht 5 ccm, sondern 25 ccm bestrahlt wurden, um genügend Material für die Vornahme einer pH-Bestimmung und der Messung der Strömungsdoppelbrechung zu haben. Der Bestrahlungseffekt bei einer Expositionsdauer von 15 Minuten war infolge der grössern Schichtdicke ziemlich kleiner, da die mittlere Dosis unter diesen Bedingungen nur 2900 r/min beträgt. In Tab. 15 sind die Viskositätswerte der bestrahlten und der Kontrolllösungen zusammengestellt.

	η abs.	η spez.
Kontrolle	0,0159	0,5787
Bestrahlt	0,0143	0,4199

Tab. 15. Viskositätsabfall einer Na-Thymonukleinatlösung durch Bestrahlung mit 4350o r.

Die pH-Messung ergab sowohl für die bestrahlte wie für die unbestrahlte Lösung den Wert 3,52.

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung lässt deutlich erkennen, dass durch die Bestrahlung die Makromoleküle der Thymonukleinsäure abgebaut werden.

In Fig. 12 ist der Orientierungswinkel $\alpha = \varphi - 45^{\circ}$ im Bogenmass gegen das Produkt aus Gradient mal absoluter Viskosität aufgetragen. Die Teilchen der bestrahlten Lösung zeigen die kleinere Orientierungstendenz.

Fig. 13 stellt die Veränderung der Stärke der Doppelbrechung $n_{\beta} - n_{\alpha}$ dar, die ebenfalls als Funktion von $G.\eta_{abs.}$ aufgetragen ist und beträchtliche Unterschiede zeigt.

Fig. 14 dient zur graphischen Extrapolation des Grenzwertes $\lim \alpha / G.\eta_{abs.}$, wenn $G.\eta_{abs.}$ gegen null konvergiert.

Der Wert $\alpha/G.\eta_{abs.}$ ist gegen $G.\eta_{abs.}$ aufgetragen und hat bei $G.\eta_{abs.} = o$ den Betrag von o,o62 für die unbestrahlte, für die bestrahlte Lösung dagegen nur o,o335. Aus diesen Werten kann die Rotations-Diffusionskonstante D_o berechnet werden.

$$D_o = \frac{1}{12.\alpha/G.\eta_{abs.}}$$

Unter Berücksichtigung der Fehlerbreite des graphischen Verfahrens beträgt D_o für die

unbestrahlte Lösung 1,35 - o,1

bestrahlte Lösung 2,5o - o,1.

Die Vergrösserung der Rotations-Diffusionskonstanten ist eine Folge der Verkürzung der Thymonukleinatmoleküle.

Der Abbau des Thymonukleinsäuremoleküls als Folge der Röntgenbestrahlung kann sowohl durch Viskositätsmessungen, wie durch Messung der Strömungsdoppelbrechung einwandfrei festgestellt werden. Der Abfall der spezifischen Viskosität der bestrahlten Lösungen erfolgt streng nach einem Exponentialgesetz:

$$\eta_D = \eta_o \cdot e^{-\alpha D}$$

Darin bedeuten:

η_o : Viskosität der unbestrahlten Lösung

η_D : Viskosität nach Bestrahlung mit der Dosis D

D : Dosis in r

α : Einwirkungsfaktor.

Durch Logarithmieren und Umformen erhält man den Einwirkungsfaktor

$$\alpha = \frac{1}{D} \cdot \ln \eta_o / \eta_D$$

Durch Einsetzen der Werte aus Tab. 14 ergibt sich α = o,ooool3 als Konstante für alle Bestrahlungszeiten.

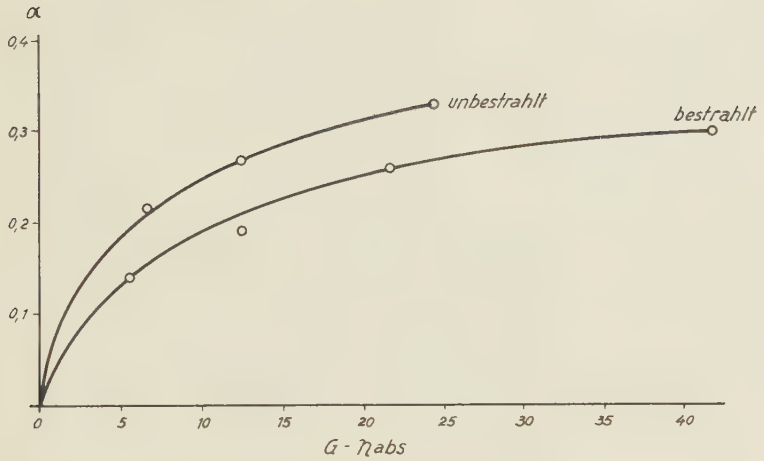

FIG. 12 ORIENTIERUNGSWINKEL DER STRÖMUNGSDOPPELBRECHUNG

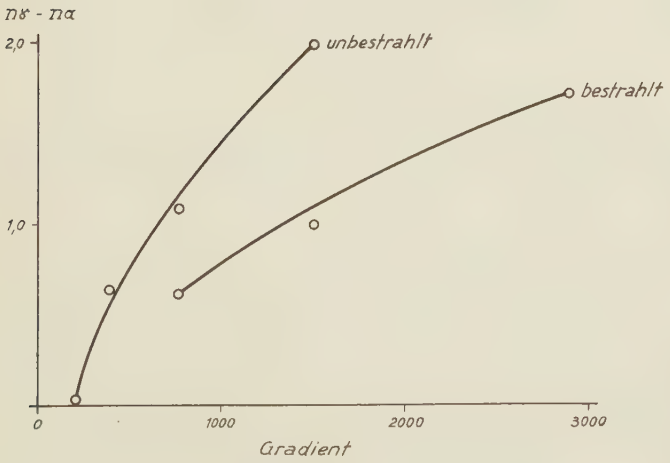

FIG. 13 STÄRKE DER DOPPELBRECHUNG

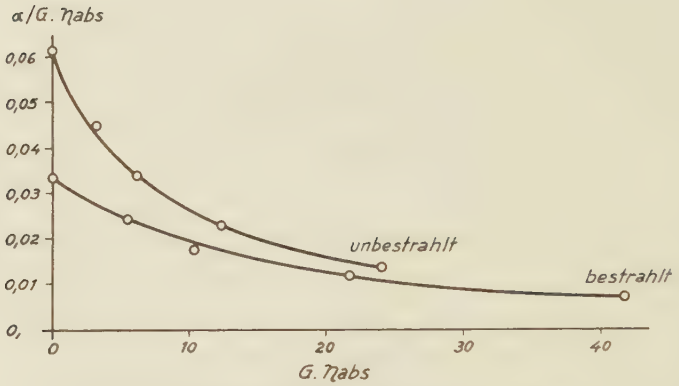

FIG. 14 GRENZWERT VON $\lim \alpha/G \cdot \eta_{abs}$

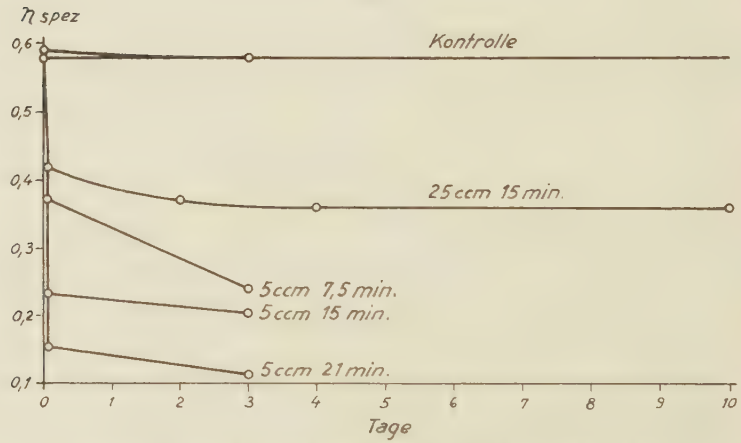

FIG. 15 ZEITLICHER VERLAUF DES NACHEFFEKTS

c. Der Nacheffekt.

Die Viskosität der bestrahlten Lösungen wurde über längere Zeit verfolgt, wobei sich ein merkwürdiger Nacheffekt zeigte. Die Viskosität war weiter erniedrigt worden. Dieser zum eigentlichen Bestrahlungseffekt gleichsinnig verlaufende Nacheffekt scheint temperaturabhängig zu sein. Bei einer Lösung, die bei 2o° aufbewahrt wurde, war der Effekt stärker, als bei Lösungen, die im Eisschrank standen. In Tab. 16 befinden sich die Viskositätszahlen der in Tab. 14 zusammengestellten Lösungen, gemessen direkt nach der Bestrahlung und nach drei Tagen. In Fig. 15 ist der Viskositätsabfall in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Bestrahlt min	Sofort nach Bestrahlung η abs.	η spez.	3 Tage nach Bestrahlung η abs.	η spez.	Aufbewahrt bei °C
o	o,o16o	o,5815	o,o159	o,5787	o
7,5	o,o139	o,3744	o,o126	o,2418	2o
15,o	o,o125	o,2369	o,o122	o,2o43	o
21,5	o,o117	o,1588	o,o113	o,1149	o

Tab. 16. Nacheffekt bestrahlter Lösungen.

Um vor allem den zeitlichen Ablauf dieses Nacheffekts besser kennen zu lernen, wurde die in Tab. 15 angeführte Lösung im Eisschrank aufbewahrt und alle 48 Stunden eine Viskositätsmessung sowohl beim bestrahlten, wie beim unbestrahlten Anteil durchgeführt. Die Kontrolllösung änderte im beobachteten Intervall ihre Viskosität nicht. Die Viskosität der bestrahlten Lösung jedoch strebte einem bestimmten Endwert zu, der in ungefähr 4 Tagen erreicht wurde. Die gemessenen Werte sind in Tab. 17 zusammengestellt; die diesen Zahlen entsprechende Kurve ist in Fig. 15 eingetragen.

	η abs.	η spez.
Kontrolle	0,0159	0,5787
nach Bestrahlung	0,0143	0,4199
nach 48 Std.	0,0139	0,3716
nach 96 Std.	0,0138	0,3660
nach 144 Std.	0,0138	0,3660

Tab. 17. Zeitlicher Verlauf des Nacheffekts.

Beim Nacheffekt handelt es sich eventuell um einen instabilen Zustand der bestrahlten Thymonukleinatmoleküle, der langsam abklingt, aber während seiner Existenz zum Abbau der Moleküle führt. Besonders der Pyrimidin- und Purinanteil des Moleküls könnte eine solche Energiespeicherung ermöglichen.
Man kann aber auch annehmen, dass aktivierte Lösungsmittelmoleküle oder aktive Umsetzungsprodukte aus dem Lösungsmittel oder seinen Verunreinigungen entstehen, die eine bestimmte Lebensdauer haben und während dieser Zeit die Thymonukleinatmoleküle abbauen. Diese Annahme scheint indessen weniger wahrscheinlich, da z. B. Leitfähigkeits- und pH-Aenderungen des Wassers viel rascher abklingen, als der Dauer des Nacheffekts entspricht. Ausserdem zeigen bestrahlte wässerige Aethylenbromid-lösungen keinen Nacheffekt.

Der röntgenchemische Effekt und die Nachwirkung bei der Bestrahlung von Natriumthymonukleinat stehen möglicherweise in einem gewissen Zusammenhang mit den bei Bestrahlung lebender Zellen erzielten Veränderungen.

IV. Z U S A M M E N F A S S U N G.

A. Bestrahlung von Aethylazetat.

1. Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung sehr verdünnter Säuren mit Hilfe der Glaselektrode beschrieben.
2. Wässerige Lösungen von Aethylazetat werden mit Röntgenstrahlen behandelt und es wird geprüft, ob durch die Bestrahlung eine Hydrolyse eintritt.
3. Beim Arbeiten mit sehr reinem Wasser tritt keine pH-Depression des Systems durch Bestrahlung ein. Bei der Verwendung länger gestandenen destillierten Wassers wird das pH häufig erniedrigt.

B. Bestrahlung von Aethylenbromid.

1. Bei der Bestrahlung seiner gesättigten wässerigen Lösung liefert Aethylenbromid Bromwasserstoff, dessen Menge ungefähr proportional mit der eingestrahlten Dosis zunimmt.
2. Die Bestrahlung von reinem trockenen Aethylenbromid führt nicht zu nachweisbaren Mengen Bromwasserstoff.
3. Eine Lösung von 0,4 % Aethylenbromid in Hexan wird durch Röntgenstrahlen ebenfalls nicht in dem Sinn verändert, dass nachweisbare Mengen Bromwasserstoff entstehen.

C. Bestrahlung von Natriumthymonukleinat.

Die Makromoleküle des Natriumthymonukleinats werden durch Bestrahlung mit Röntgenlicht abgebaut. Der Effekt ist erkennbar an der Erniedrigung der Viskosität und im strömungsoptischen Verhalten. Die spezifische Viskosität nimmt mit der eingestrahlten Dosis nach einem Exponentialgesetz ab.

V. LITERATURVERZEICHNIS.

1a. A. Liechti. Röntgenphysik, Wien 1939, J. Springer.

1b. W. Minder. Radiumdosimetrie, Wien 1941, J. Springer.

2. Referatenzyklus über Strahlung und Biologie. Radiologia Clinica 1o Nr. 2 (1941).

3. O. Risse. Erg. med. Strahlenforsch. 5 71 (1931).

4. " . Erg. ges. Physiol. 3o 242 (193o).

5. N. G. Neuweiler. Tech. Ind. Schweiz. Chem. Z. 24 319 (1941).

6. N. W. Timoféeff-Ressovsky. Erg. med. Strahlenforsch. 5 129 (1931).

7. Klein und Rosseland. Z. f. Physik 4 46 (1921).

8. E. Warburg. Z. f. Elektrochem. 26 54 (192o).

9. O. Stern und M. Volmer. Z. f. Photogr. 19 275 (192o).

1o. R. Glocker. Z. f. Physik 43 827 (1927).

11. " " 46 764 (1927).

12. S. C. Lind. The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons, 2nd ed. New York 1928.

13. W. Duane und O. Scheuer. Le Radium 1o 33 (1913).

14. R. Glocker und R. Berthold. Z. f. Physik 31 259 (1925).

15. J. Eggert und W. Noddack. Z. f. Physik 43 222 (1927).

16. " " " " " " 44 155 (1927).

17. P. Günther und H. Tittel. Z. f. Elektrochem. 39 646 (1933).

18. R. Glocker und O. Risse. Z. f. Physik 48 845 (1928).

19. O. Risse. Z. physikal. Chem. A 14o 133 (1929).

2o. P. Günther und L. Holzapfel. Z. physikal. Chem. B 49 3o3 (1941).

21. Schnurmann. Z. physikal. Chem. A 15o 11o (193o).

22. R. Reiter. Fortschr. Röntgenstr. 62 122 (194o).

23. H. Fricke und E. R. Brownscombe. Physic. Rev. (2) 44 24o (1933).

24. " " E. J. Hart. J. chem. Physics. 3 59o (1935).

25. P. Günther und L. Holzapfel. Z. physik. Chem. B 42 346 (1939).

26. " " " " " " B 44 374 (1939).

27. " " " " " " B 38 211 (1937).

28. O. Risse. Fortschr. Röntgenstr. 46 61 (1932) Kongressheft.

29. H. Fricke. J. chem. Physics 2 349 und 556 (1934).

3o. den Hoed und Spiers. Z. physik. Chem. A 173 412 (1935).

31. H. Fricke. J. chem. Physics 3 364 (1935).

32. Hopwood. Brit. J. Radiol. 13 221 (194o).

33. P. Günther und Götzky. Z. physik. Chem. B 34 443 (1936).

34. S. C. Lind und Livingston. J. am. chem. Soc. 52 593 (193o).

35. P. Günther und Leichter. Z. physik. Chem. B 34 443 (1936).

36. Casati. Zit nach Zent. Radiol. 21 52o (1936).

37. P. Günther, Lepin und Andreew. Z. f. Elektrochem. 36 218 (193o).

38. Clark und Pickett. J. am. chem. Soc. 52 465 (193o).

39. H. Q. Woodard, Quimby und Downes. Am. J. Roentgenol. 29 3o8 und 362 (1936).

4o. N. A. Shishacow. Philos. Mag. (7) 14 198 (1932).

41. H. Fricke und E. J. Hart. J. chem. Physics 3 6o (1935).

42. " " " " " " 3 365 (1935).

43. " " " " " " 3 596 (1935).

44. " " Washburn. Physic. Rev. (2) 4o 1o33 (1932).

45. Sihvonen. Zit. nach C. II 3219 (1934).

46. E. A. Roffo und Correa. Strahlentherapie 36 528 (193o).

47. P. Günther und Theobald. Z. physik. Chem. B 4o 1 (1938).

48. " " Gebert. " " " B 44 2o3 (1939).

49. " , Cronheim u. Götzky. Bodenstein-Festband. S. 785. Z. physik. Chem. (1931).

5o. " , " " " . Strahlentherapie 43 279 (1932).

51. H. Fricke und E. J. Hart. J. chem. Physics 2 824 (1934).

52. Becker und Holtz. Naunyn-Schmiedeb. Arch. 182 16o (1936).

53. H. Fricke, E. J. Hart und H. P. Smith. J. chem. Physics 6 229 (1938).

54. Kailan. Sitzber. Akad. Wiss. Wien. 147 127 (1938).

55. Becker und Freytag. Pflügers Arch. Physiol. 231 26 (1932).

56. Becker. Strahlentherapie 48 296 (1933).

57. " . " 5o 357 (1934).

58. " . " 52 537 (1935).

59. Skoog. Zit. nach Zent. Radiol. 22 423 (1936).

6o. Stenstrom und Lohmann. Zit. nach C. II 977 (1934).

61. " " Street. " " Zent. Radiol. 21 444 (1936).

62. Seitz. Strahlentherapie 61 14o (1939).

63. Dwight und Kersten. J. physic. Chem. 42 1167 (1938).

64. Stenstrom und Vigness. J. physic. Chem. 43 531 (1939).

65. L. Holzapfel. Naturwiss. 18 254 (194o).

66. H. Q. Woodard. J. physic. Chem. 36 2543 (1932).

67. P. Wels. Strahlentherapie 47 4o1 (1933).

68. " " 6o 355 (1938).

69. H. Fricke. Zit. nach Zent. Radiol. 31 297 (194o).

7o. Matuo. Zit. nach Zent. Radiol. 31 197 (194o).

71. Heeren und Seuberling. Strahlentherapie 67 13o (194o).

72. L. Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl. Springer, Berlin.

73. H. Jörgensen. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentr. Wiss. Forsch.ber. 35, Th. Steinkopff 1935.

74. P. Günther, Horst und Cronheim. Z. f. Elektrochem. 34 616 (193o).

75. " und Cronheim. Z. physik. Chem. B 9 2o1 (193o).

76. Mandel und Neuberg. Biochem. Z. 71 2o9.

77. T. Caspersson. Naturwiss. 29 (1941).

78. A. Wissler. Dissertation Bern (194o).

79. R. Signer, T. Caspersson und E. Hammarsten. Nature 141 122 (1938).

8o. Bachem und MacFate. Strahlentherapie 25 476 (1927).

81. O. Risse. Strahlentherapie 34 578 (1929).

L e b e n s l a u f.

Am 8. April 1915 wurde ich, F r i t z W e g m ü l l e r von Vechigen, in Bern geboren.

Ich besuchte die Primarschule, das Progymnasium und die Handelsabteilung des städtischen Gymnasiums in Bern, wo ich im Herbst 1935 mit dem Maturitätsexamen abschloss. Im gleichen Jahr erfolgte meine Immatrikulation an der phil. Fakultät II der Universität Bern, wo ich mich dem Chemiestudium widmete.

Im Wintersemester 1939/4o und im Sommersemester 194o unterbrach ich mein Studium und war in einer eidgenössischen Verwaltung und an der Gewerbeschule der Stadt Bern tätig.